

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Claude TERRIER

PREMIERE THESE : Aimantations principales de quelques halogénures d'éléments de la famille du fer.

DEUXIEME THESE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues publiquement le Novembre 1965 devant la Commission d'Examen

Président M. H. BIZETTE

Examineurs MM. L. NEEL

R. GUILLIEN

R. GIBERT



THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Claude TERRIER

PREMIERE THESE : Aimantations principales de quelques halogénures
d'éléments de la famille du fer.

DEUXIEME THESE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues publiquement le Novembre 1965 devant la Commission d'Examen

Président M. H. BIZETTE

Examineurs MM. L. NEEL

R. GUILLIEN

R. GIBERT



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551920_0028

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen M. Aubry
Assesseur M. Gay

Doyens honoraires MM. Cornubert - Delsarte - Urion - Roubault.

Professeurs honoraires MM. Croze - Raybaud - Laffitte - Leray - Joly - Laporte - Eichhorn - Godement - Dubreil - Schwartz - Dieudonné - De Malleman - Longchambon - Letort - Dodé - Gauthier - Goudet - Olmer - Cornubert - Chapelle - Guérin - Chevallier - Wahl - Echevin.

Maîtres de conférences honoraires MM. Lienhart - Pierret.

Professeurs

MM. Urion	Chimie biologique	MM. Malaprade	Chimie
Delsarte	Analyse supérieure	Hadni	Physique
Roubault	Géologie	Bonvalet	Mécanique appliquée
Veillet	Biologie animale	Kern	Minéralogie
Barriol	Chimie théorique	Bastick	Chimie
Bizette	Physique	Duchaufour	Pédologie
Guillien	Electronique	Neel	Chimie organique
Gibert	Chimie physique		industrielle
Legras	Mécanique	Garnier	Agronomie
	rationnelle	Weppe	Minéralogie
Bolfa	Minéralogie		appliquée
Niclause	Chimie	Bernard	Géologie appliquée
Faivre	Physique appliquée	Champier	Physique
Aubry	Chimie minérale	Régnier	Physico-chimie
Duval	Chimie	Gay	Chimie biologique
Coppens	Radiogéologie	Werner	Botanique
Fruhling	Physique	Condé	Zoologie
Suhner	Physique	Stéphan	Zoologie
	expérimentale	Eymard	Calcul différentiel
Hilly	Géologie		et intégral
Le Goff	Génie chimique	Levisalles	Chimie organique
Chapon	Chimie biologique	Capelle	Mécanique
Hérolld	Chimie minérale		rationnelle
	industrielle	Mangenot	Botanique
Schwartz	Exploitation	Mme Hervé	Méthodes mathématiques de la physique
	miniére		
Gayet	Physiologie animale		

Maîtres de conférences

MM. Gosse	Mécanique physique	MM. Felden	Physique théorique
Rocci	Géologie		et nucléaire
Vuillaume	Psychophysiologie	Fléchon	Physique M.P.C.
Mme Bastick	Chimie M.P.C.	Vignes	Métallurgie
MM. Gudefin	Physique	Mle Huet	Mathématiques
Horn	Physique		S.P.C.N.
	propédeutique	MM. Deviot	Physique du solide
Frentz	Biologie animale	Blazy	Minéralogie appliquée (E.N.S.G.)
Aurouze	Géologie	Balesdent	Thermodynamique
Mari	Chimie (I.S.I.N.)		chimique appliquée
La fon	Physique (I.S.I.N.)	Janot	Physique M.P.C.

Secrétaire principal M. Caron

A mon Patron de thèse

Monsieur le Professeur H. Bizette

Directeur de l'Institut de Physique de Nancy.

En témoignage

de ma respectueuse reconnaissance.

A la mémoire de mon père

A ma mère

A ma femme

Ce travail a été réalisé au laboratoire du Professeur Bizette, Directeur de l'Institut de Physique de Nancy, qui a joué un rôle considérable dans notre formation et nous a aidé à surmonter toutes nos difficultés.

Que Monsieur le Professeur Bizette trouve ici l'expression de notre gratitude la plus profonde.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur Néel, Membre de l'Institut, d'avoir accepté la charge de présenter devant le Comité National de la Recherche Scientifique les rapports concernant notre travail.

Nous tenons à souligner le soin que Monsieur Bagard et Monsieur Hocloux ont apporté à la construction de tous nos appareils.

Aimantations principales de quelques halogénures d'éléments de la famille du fer.

Les composés bivalents étudiés cristallisent soit dans le système rhomboédrique (FeCl^2 , CoCl^2), soit dans le système hexagonal (FeBr^2 , FeI^2); ils sont tous formés de couches superposées normales à l'axe du cristal, chaque couche comprenant un plan de cations disposé entre deux plans d'anions, de telle façon que chaque cation est entouré de six anions placés aux sommets d'un octaèdre quasi-régulier; les couches sont identiques dans tous ces composés, mais sont empilées différemment, dans les chlorures d'une part, et dans les bromures et les iodures d'autre part, les anions formant un empilement cubique compact dans le premier cas, et hexagonal compact dans le second cas; les cations occupent la moitié des sites octaédriques que présentent ces structures. Nous avons aussi étudié le chlorure et le bromure chromiques, dont les structures à basse température ne diffèrent de celle du bromure ferreux que par le nombre des sites octaédriques occupés par les cations qui n'est plus que le tiers du nombre total.

Le cas du bromure chromique dont la structure magnétique aux basses températures n'est pas encore connue avec certitude étant écarté, les propriétés magnétiques de ces substances s'interprètent en admettant l'existence d'une interaction positive entre les cations d'un même plan et d'une interaction négative antiferromagnétique entre les cations de deux plans adjacents par l'intermédiaire de deux anions; si le réseau des cations peut être subdivisé en seize réseaux antiferromagnétiques rhomboédriques dans le cas des chlorures MCl^2 , et en neuf réseaux antiferromagnétiques également rhomboédriques dans le cas des bromures MBr^2 et des iodures MI^2 , une telle subdivision est impossible dans le cas du chlorure et du bromure chromiques; alors que dans le cas des sels bivalents trois chaînes infinies - $\text{M}^{2+} - \text{X}^- - \text{X}^- - \text{M}^{2+} - \text{X}^- - \text{X}^- - \text{M}^{2+} -$ passent par un ion métallique M^{2+} donné, aucune chaîne semblable ne passe par un ion chromique dans le cas du chlorure et du bromure chromiques: les interactions entre plans sont alors très peu développées, et on observe pour de très faibles champ magnétiques des aimantations importantes.

Etude du chlorure ferreux.

Ce composé ayant fait, ces dernières années, l'objet de travaux théoriques importants de la part de différents auteurs, (L. Néel, J. Kanamori, S. Yomosa, B.R. Heap) (Réf.1), il nous a semblé utile de mesurer avec précision ses aimantations principales afin de déterminer jusqu'à quel point il y a accord entre la théorie et l'expérience.

La structure du chlorure ferreux représentée sur la figure (2b) a été déduite par Pauling et Hoard (Réf.2) de leur étude du chlorure de cadmium et des résultats antérieurs de Ferrari Celeri et Giorgi (Réf.3).

Ainsi que Landau (Réf.4) l'a suggéré dès 1933, les propriétés

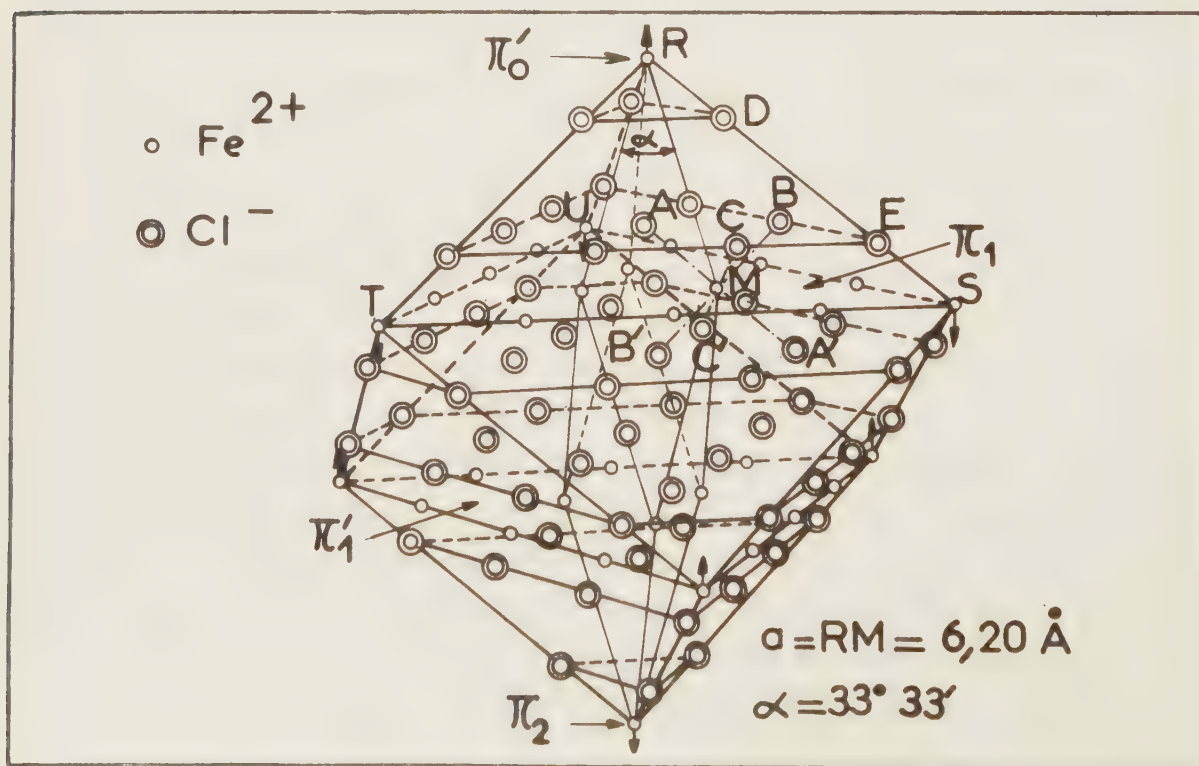


Fig.2b - Structure du chlorure ferreux.

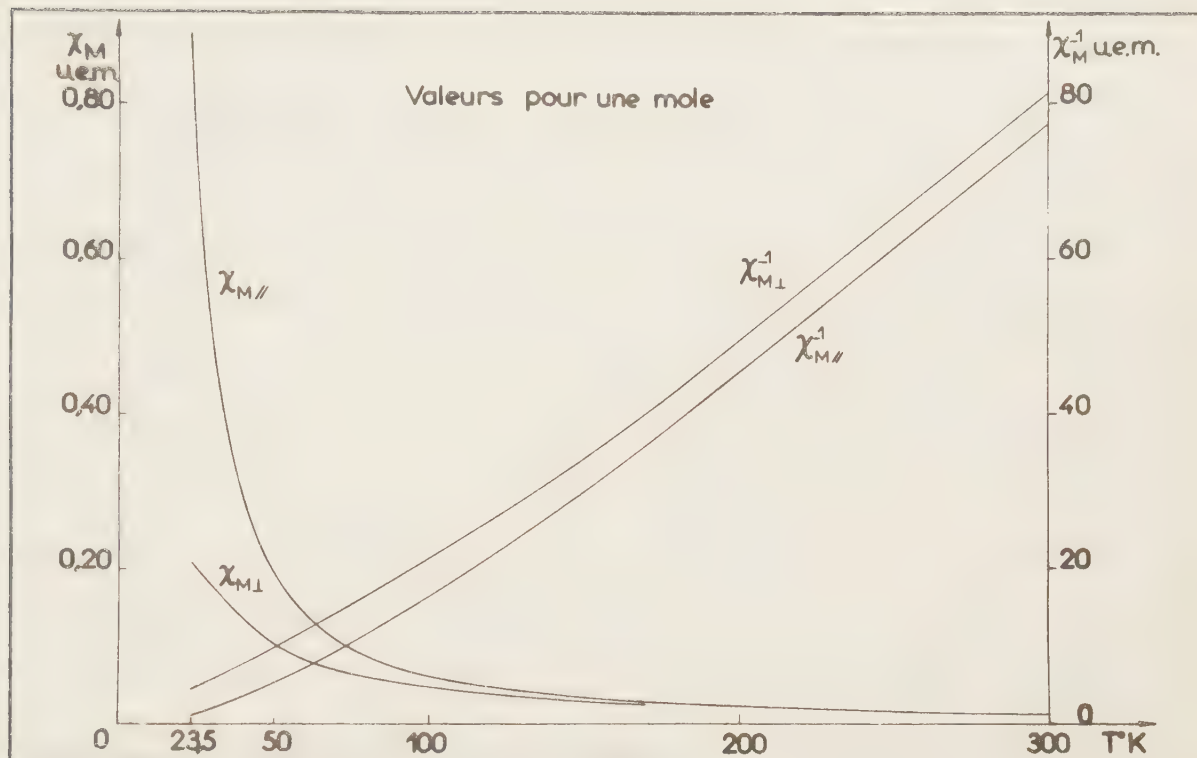


Fig.3a - Variation thermique entre 300° K. et 23,5 K. des susceptibilités magnétiques principales déterminées à champ faible.

magnétiques peuvent être expliquées qualitativement en admettant l'existence simultanée de fortes interactions positives entre les ions ferreux d'un plan, tel que π_I , et de faibles interactions négatives entre les plans successifs de cations. L'étude du spectre de diffraction neutronique, effectuée par M.K. Wilkinson, J.W. Cable, E.O. Wollan et W.C. Koehler (Réf.5), montre que, dans l'état ordonné antiferromagnétique qui apparaît au-dessous de $T_N = 23,5$ K., les plans successifs $\pi'_0, \pi_I, \pi'_I, \pi_2$ sont aimantés alternativement en sens opposé, les moments étant dirigés parallèlement à l'axe du cristal.

Résultats expérimentaux.

La susceptibilité $\chi_{M \perp}$, mesurée quand le champ H est normal à l'axe

ternaire, est indépendante du champ dans tout l'intervalle de température étudié (entre 300° K. et 2° K.), le champ maximum effectivement appliqué étant de 20.000 Oersteds ; égale à 0,0123 u.e.m. par mole à 300° K., elle croît régulièrement lorsque la température s'abaisse (Fig.3a), passe par un maximum égal à 0,208 u.e.m. par mole à la température de Néel, puis diminue lentement et atteint la valeur de 0,156 u.e.m. par mole à 2° K. (Fig.4b).

La susceptibilité initiale $\chi_{M//}$, mesurée quand le champ est parallèle à l'axe, passe à 23°,5 K. par un maximum très accusé, qui caractérise l'apparition au-dessous de T_N d'un ordre antiferromagnétique (Fig.4b); T_N correspond également à l'anomalie de la chaleur spécifique découverte par Trapeznikowa et Schubnikow (Réf.6).

Lorsqu'on étudie, pour des températures inférieures à T_N , les varia-

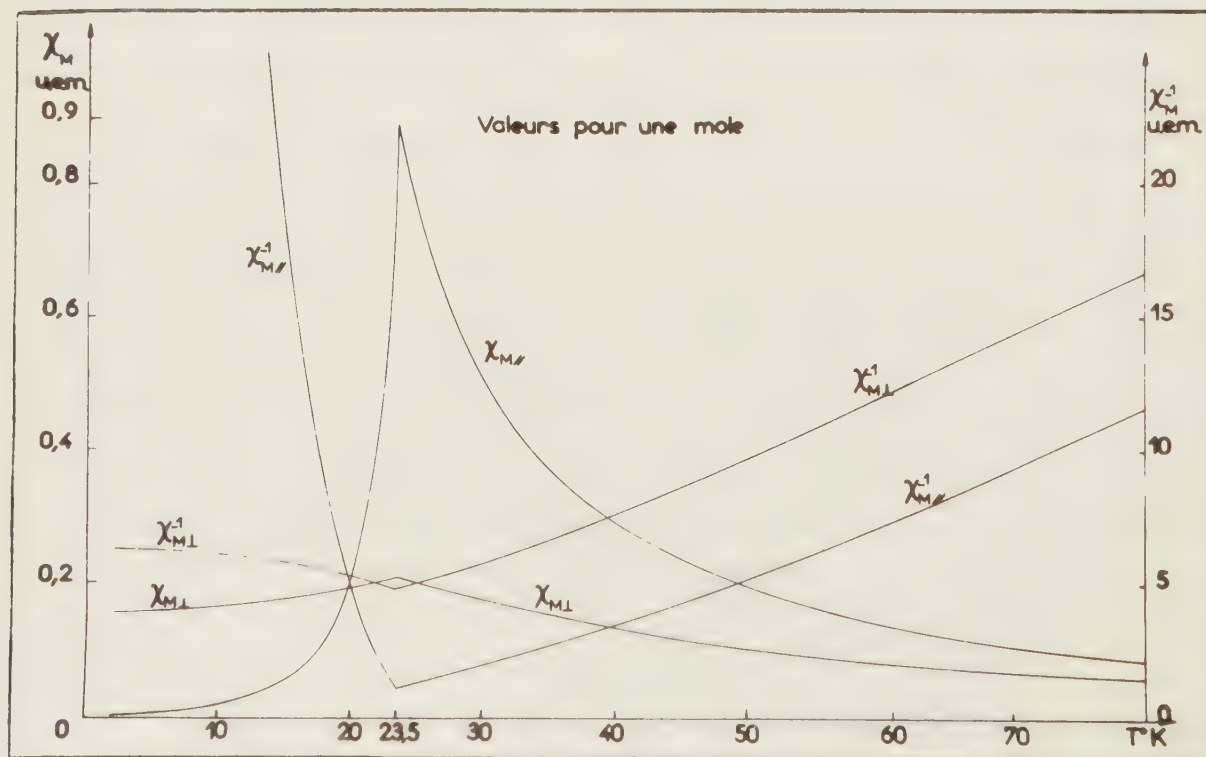


Fig.4b - Variation thermique entre 80° K. et 2° K. des susceptibilités magnétiques principales déterminées à champ faible.

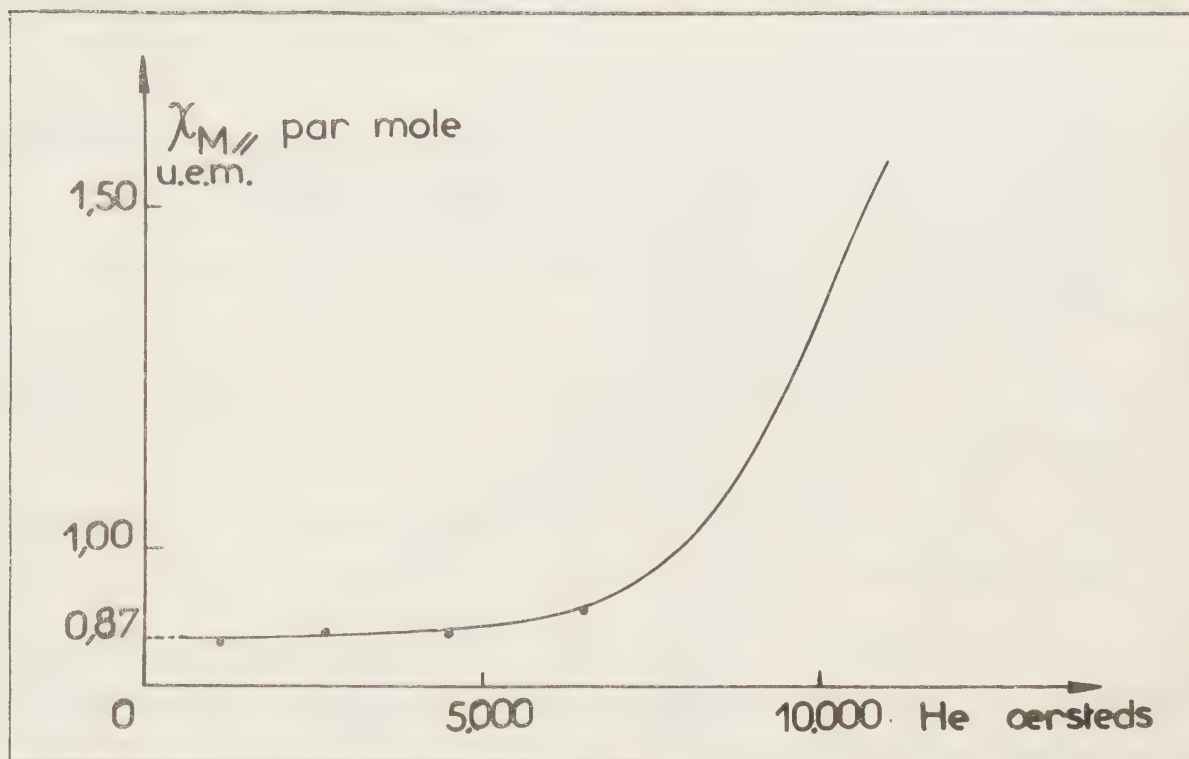


Fig.5a - Valeur de la susceptibilité initiale à T_N suivant l'axe déterminée par extrapolation des susceptibilités maxima observées à divers champs.

tions en fonction de H de l'aimantation $\sigma_{M//}$ mesurée suivant l'axe, on constate qu'il se produit une transition entre l'état antiferromagnétique et un état "ferromagnétique" si le champ appliqué dépasse une valeur critique H_c d'autant plus élevée que la température est plus basse. Les aimantations atteignent de très fortes valeurs de sorte qu'il devient indispensable de retrancher du champ appliqué H_a le champ démagnétisant H_d pour obtenir le champ effectif H_e auquel l'échantillon se trouve soumis.

Afin d'évaluer la valeur de H_d , le monocristal étudié a été taillé sous forme d'un prisme droit de hauteur l parallèle à l'axe du cristal et dont la base rectangulaire a pour côtés $2a$ et $2b$; lorsque le champ est uniforme et parallèle à l , H_d est alors donné par la formule indiquée par J. Becquerel, J. van den Handel et H.A. Kramers (Réf.7) :

$$H_d = 4\pi\sigma \cdot \left(\frac{a}{l} \ln \left(\frac{d+b}{d-b} \cdot \frac{c-b}{c+b} \right) + \frac{b}{l} \ln \left(\frac{d+a}{d-a} \cdot \frac{c-a}{c+a} \right) + \dots \right)$$

$$+ \arctg \frac{2abc}{l^2 c^2 - a^2 b^2})$$

où σ représente l'aimantation par unité de masse, δ la masse spécifique du cristal et où $d = (a^2 + b^2)^{1/2}$, $c = (a^2 + b^2 + l^2)^{1/2}$.

Nous avons vérifié sur trois échantillons de dimensions différentes que l'application de cette formule conduisait à des résultats cohérents bien que le champ utilisé pour les mesures ne fût pas uniforme; leurs dimensions étaient :

Premier échantillon (1) $2a = 2,24$ mm. $2b = 2,24$ mm. $l = 1,94$ mm.

Deuxième échantillon (2) $2a = 3,80$ mm. $2b = 3,26$ mm. $l = 1,13$ mm.

Troisième échantillon (3) $2a = 3,70$ mm. $2b = 3,60$ mm. $l = 0,42$ mm.

Nous avons fait des relevés à deux températures fixes $T = 20^\circ,2$ K. et $T = 4^\circ,2$ K.; à chacune de ces températures les courbes, qui représentent $\sigma_M //$

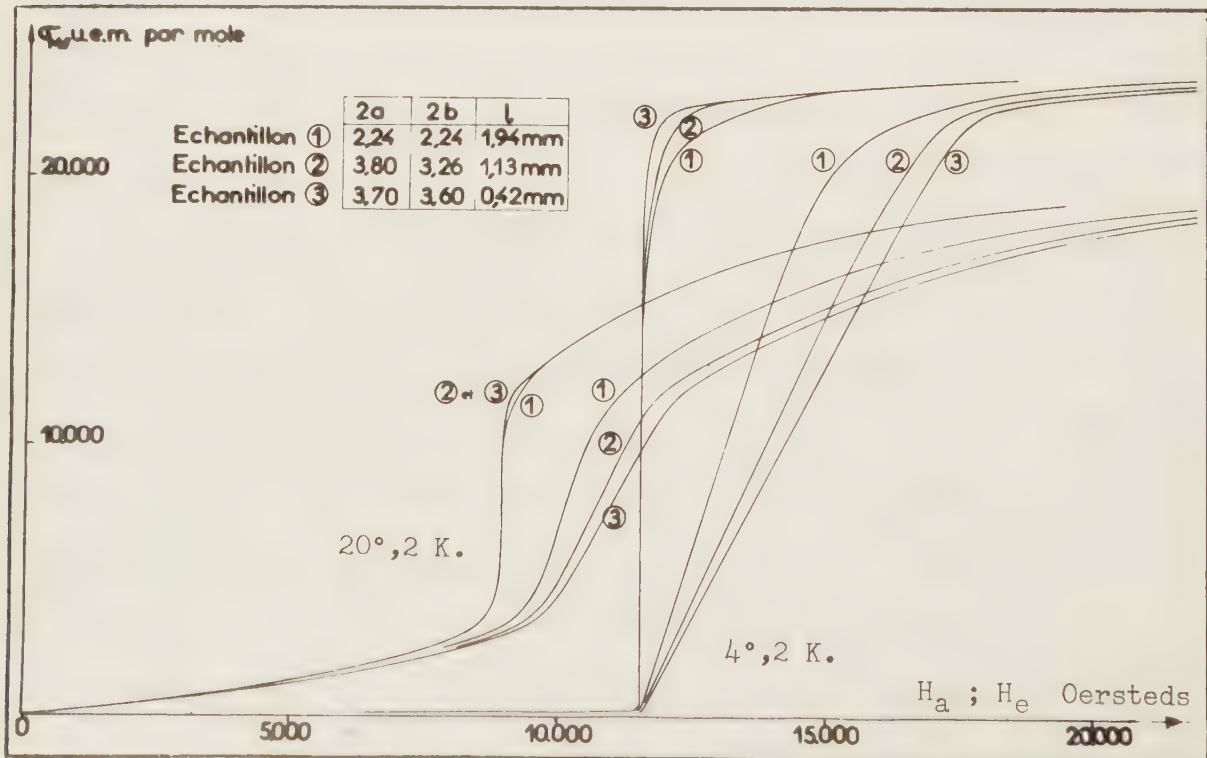


Fig.6b - Effet et correction du champ démagnétisant.

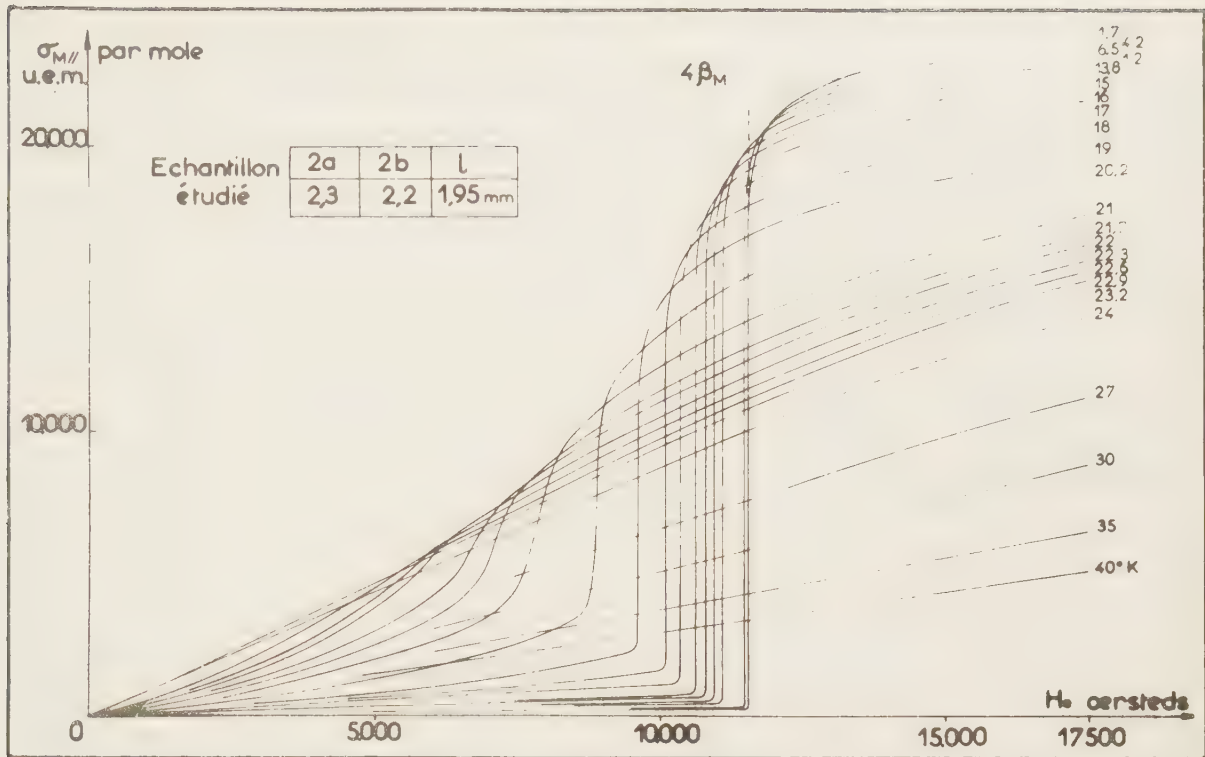


Fig.7a - Aimantation suivant l'axe en fonction du champ effectif à différentes températures.

en fonction du champ effectif H_e , sont sensiblement identiques (Fig.6b); l'application de la formule précédente semble d'autant plus correcte que le rapport l/a est plus petit : cela tient en partie à ce qu'il est très difficile de tailler correctement des cristaux d'une certaine épaisseur étant donné la grande facilité de clivage du cristal.

Les courbes de la figure (7a), qui représentent à différentes températures σ_M en fonction du champ effectif, montrent que la transition entre l'état antiferromagnétique et l'état "ferromagnétique" est du premier ordre aux températures inférieures à 19° K. , et du second ordre aux températures comprises entre 19° K. et T_N ; les valeurs du champ critique sont données en fonction de la température sur la figure (8a), la partie de la courbe en pointillé indiquant les valeurs du champ pour lequel débute la transition du second ordre.

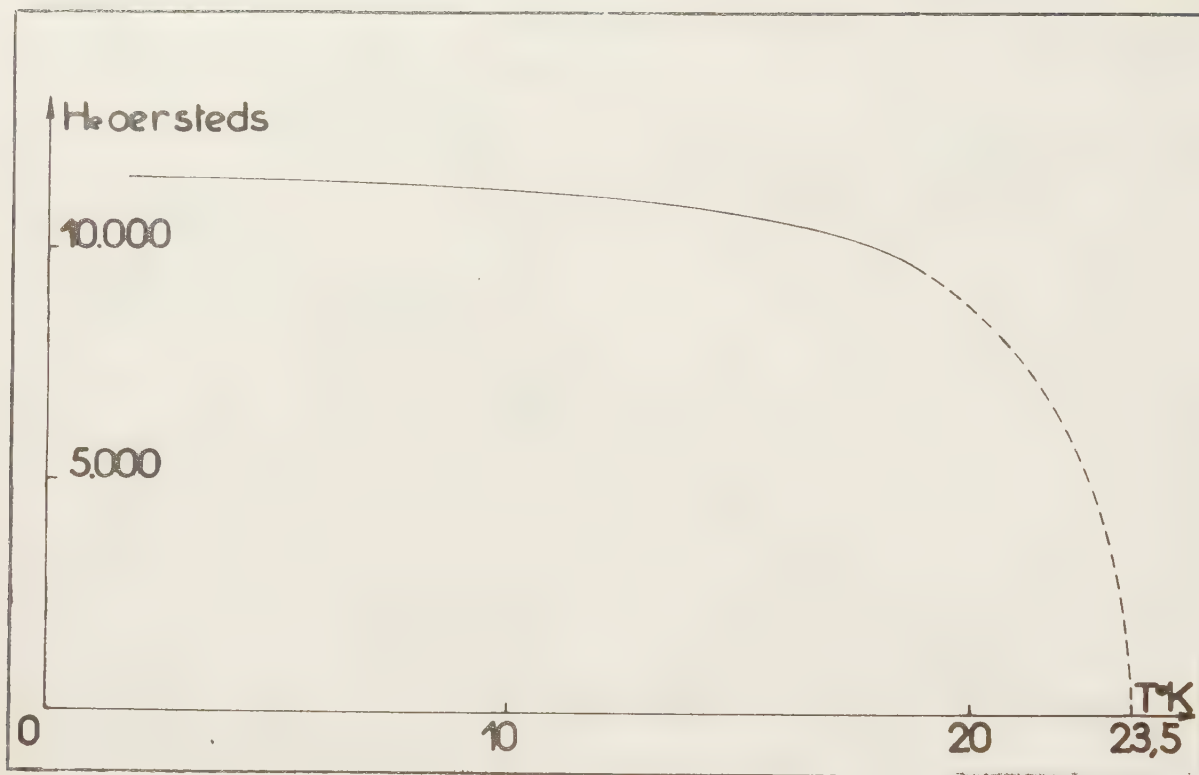


Fig.8a - Variation du champ critique en fonction de la température.

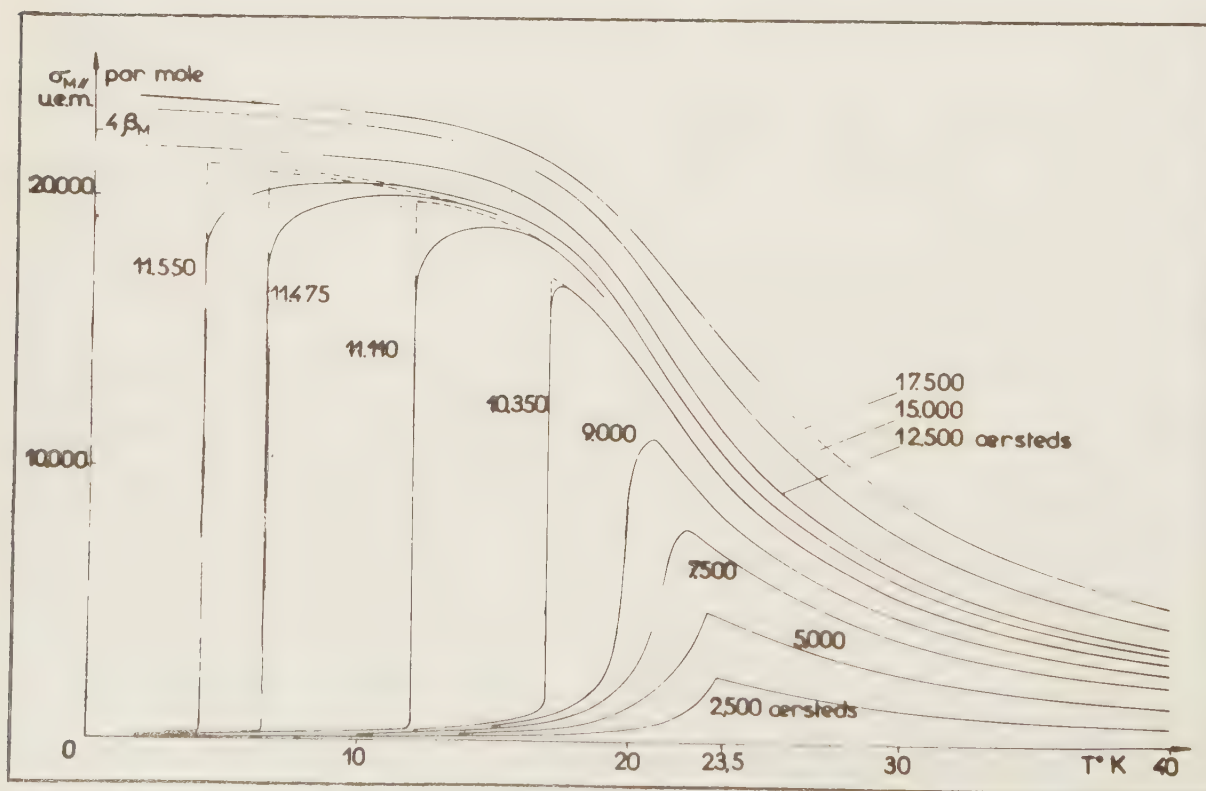


Fig.8b - Variation thermique de l'aimantation suivant l'axe pour différentes valeurs du champ effectif H_e .

Les variations en fonction de la température de l'aimantation suivant l'axe pour différentes valeurs du champ effectif H_e sont représentées sur la figure (8b), les parties en pointillé représentent ce que seraient ces variations si le maximum se produisait à la température de discontinuité.

A 2° K. la saturation n'est pas atteinte dans un champ effectif de 17.500 Oersteds, et l'aimantation molaire, égale à 23.700 u.e.m., correspond à 4,24 magnétons de Bohr par ion ferreux (Fig.7a).

Comparaison des résultats expérimentaux avec la théorie.

Etat paramagnétique - Théorie de Kanamori.

Kanamori a expliqué la très forte anisotropie magnétique du chlorure ferreux au-dessus et au voisinage du point de Néel en faisant remarquer que le niveau le plus bas de l'état orbital fondamental de l'ion ferreux, triplement dégénéré dans un champ cristallin cubique, se trouve divisé en un doublet et en un singulet lorsqu'au champ cubique se superpose un champ de symétrie ternaire, et en supposant que le doublet occupe le niveau le plus bas; ce dernier correspond aux valeurs moyennes $\langle L \rangle$ de la composante du moment orbital suivant l'axe du cristal égales à ± 1 . De plus le couplage spin-orbite divise cet état en cinq doublets équidistants présentant entre eux une différence d'énergie égale à $\lambda(L)$, le plus bas d'entre eux correspondant à $L_z = +1$ $S_z = +2$, $L_z = -1$ $S_z = -2$, l'axe Oz coïncidant avec l'axe du cristal.

L'auteur trouve pour la susceptibilité initiale paramagnétique suivant l'axe ternaire l'expression suivante :

$$\chi_{M//} \approx (N\beta^2/k) \cdot (\langle L \rangle^2 + 2g\langle L \rangle \langle mm' \rangle + g^2 \langle m^2 \rangle) / (T - (2Jz/k) \langle m^2 \rangle)$$

où $\beta = I$ magnéton de Bohr

$$\langle m^2 \rangle = 2 \sinh(x/2) \cdot (4 \cosh 2x + \cosh x) / \sinh(5x/2)$$

$$\langle mm' \rangle = 2 \sinh(x/2) \cdot (2 \sinh 2x + \sinh x) / \sinh(5x/2)$$

$$\text{avec } x = \lambda \langle L \rangle / kT$$

l'énergie d'échange est représentée par :

$$W = -2Jz \cdot \langle \vec{S} \rangle \cdot \vec{S} = -2 (J_f - J_a) \cdot z \cdot \langle \vec{S} \rangle \cdot \vec{S}$$

J_f et J_a étant respectivement les valeurs des intégrales d'échange positive et négative

$z = 6$ si l'on suppose qu'un ion donné est lié par des interactions positives à ses six proches voisins du même plan et par des interactions négatives à trois cations de chacun des plans adjacents; alors

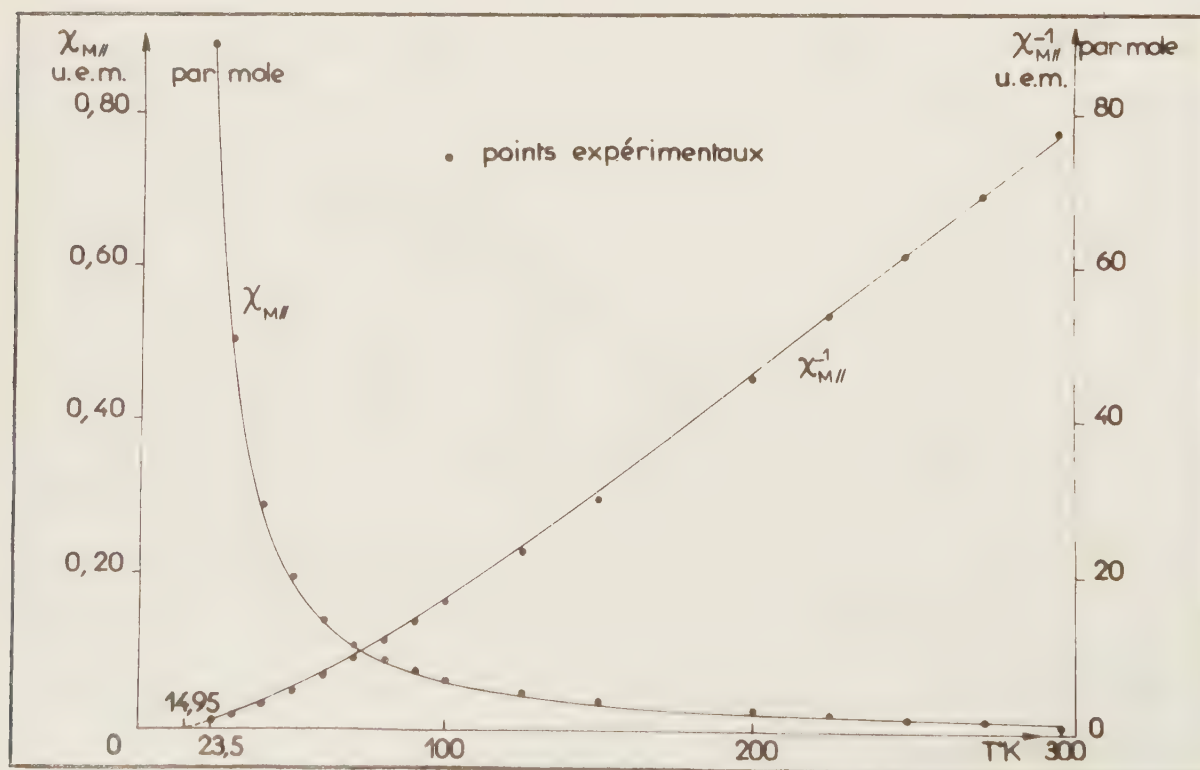


Fig.10b - Etude de la région paramagnétique : courbe calculée et points expérimentaux.

que Heap et Lines supposent que ces derniers ions sont constitués par les seconds voisins de l'ion central, nous pensons que le couplage négatif est un couplage indirect qui s'effectue entre deux cations tels que R et S par l'intermédiaire de deux anions D et E (Fig.2b).

Cette formule rend compte des résultats expérimentaux (Fig.IOb), à la condition d'y faire :

$$\lambda = 100 \text{ cm}^{-1} ; g = 2 ; \langle L \rangle = 0,59 ; 2J_z/k = 2z \cdot (J_f - J_a) / k = 3^{\circ},772 \text{ K.}$$

La valeur prise pour $\langle L \rangle$ correspond à une aimantation à saturation au zéro absolu égale à 25.640 u.e.m. par mole alors que la valeur de l'aimantation à 2° K., dans un champ de 17.500 Oersteds, correspond à un moment magnétique moyen de l'ion ferreux égal à 4,25 magnétons de Bohr;

La valeur prise pour $2J_z/k$ a été calculée à partir des valeurs des intégrales d'échange J_f et J_a déduites de l'expression de T_N et de celle de la susceptibilité initiale suivant l'axe à la température de Néel :

$$T_N = (2z/k) \cdot (J_f + J_a) \cdot \langle m^2 \rangle_{T=T_N} = 23^{\circ},5 \text{ K.}$$

$$X_M / (T = T_N, H = 0) \cong N \beta^2 \cdot (\langle L \rangle^2 + 2g \langle mm' \rangle \langle L \rangle + g^2 \langle m^2 \rangle) / 4J_a z \langle m^2 \rangle_{T=T_N}$$

$$= 0,89 \text{ u.e.m.}$$

$$2J_a z/k = 1^{\circ},112 \text{ K.}; \quad 2J_f z/k = 4^{\circ},884 \text{ K.}$$

On en déduit la valeur de la température θ pour laquelle la formule conduit à une valeur infinie de la susceptibilité :

$$\theta = (2J_z/k) \cdot \langle m^2 \rangle_{T=\theta} = 14^{\circ},95 \text{ K.},$$

en excellent accord avec les résultats expérimentaux (Fig.IOb);

Les valeurs obtenues pour $\langle m^2 \rangle$ et $\langle mm' \rangle$ à la température de Néel, respectivement égales à 3,92 et 1,97, sont voisines de celles que l'on obtient en supposant que seul le doublet le plus bas intervient dans l'aimantation à cette température ($\langle m^2 \rangle = 4$; $\langle mm' \rangle = 2$).

Toutefois l'expression donnée par Kanamori pour la susceptibilité

perpendiculaire est en désaccord avec l'expérience; elle conduit à une valeur de $X_{M \perp}$ à la température de Néel égale à 0,035 u.e.m. par mole alors que la valeur trouvée expérimentalement est égale à 0,208 u.e.m. par mole; on ne peut donc supposer que les composantes du spin normales à l'axe du cristal se trouvent complètement bloquées à basse température; de plus les formules ayant été établies dans l'hypothèse où la différence d'énergie entre le singulet et le doublet de l'état orbital est très grande par rapport à l'énergie de couplage spin-orbite, il semble nécessaire de tenir compte de l'existence du singulet dont l'intervention éventuelle a d'ailleurs été considérée comme possible par Kanamori; telle est vraisemblablement la raison pour laquelle les valeurs moyennes de L doivent être prises égales à $\pm 0,59$ et non égales à ± 1 ; il est également possible que la concordance entre les résultats expérimentaux et la formule théorique donnant $X_{M//}$ ne soit que fortuite.

Etat antiferromagnétique - Théorie de Yomosa et Heap.

Le modèle d'Ising proposé pour les basses températures par Kanamori et étudié indépendamment dans l'approximation de Bethe-Peierls par Yomosa et Heap ne constitue donc qu'une première et bonne approximation; il est heureux que cette étude conduise à des résultats quasi identiques à ceux fournis par la théorie du champ moléculaire : c'est ainsi que la formule donnée par Heap, qui permet de calculer J_a connaissant la valeur de la susceptibilité initiale suivant l'axe à la température de Néel, à savoir :

$$X_{M//}(T = T_N, H = 0) = (N\mu^2/3kT_N) \cdot e^{-16J_a/kT_N} / (1 - e^{-32J_a/kT_N})$$

se réduit, lorsque $16J_a/kT_N$ est négligeable devant 1, à l'expression trouvée antérieurement par Néel en appliquant la théorie du champ moléculaire :

$$X_M/(T = T_N, H = 0) = I/16J_a z/N\mu^2 = I/A \quad (\text{cas où } z = 6, S = 2)$$

où A est le coefficient du champ moléculaire relatif aux interactions négatives, rapporté à l'aimantation de N/2 éléments d'un sous-réseau et μ la valeur du moment magnétique total de l'ion.

De même la relation de Heap qui permet de calculer J_f connaissant J_a et T_N :

$$e^{-16J_f/kT_N} + e^{-16J_a/kT_N} = 5/3$$

se réduit, lorsque $16J_f/kT_N$ est également négligeable devant l'unité, à :

$$16J_f/kT_N + 16J_a/kT_N = I/3$$

soit, en tenant compte de la valeur de z égale à 6

$$\text{et en posant } C = N\mu^2/k, F = 16J_f z/N\mu^2 \dots\dots T_N = C \frac{A + F}{2}$$

Si l'on prend pour μ la valeur de 4,59 magnétons de Bohr fournie par la théorie de Kanamori, le calcul de Heap donne :

$$2J_a z/k = 1^\circ, 110 \text{ K.} \quad \text{et} \quad 2J_f z/k = 5^\circ, 60 \text{ K.}$$

alors que la théorie du champ moléculaire conduit aux valeurs :

$$A = 1,123 ; F = 4,822 ; C = 7,905 ; (\text{ en u.e.m. })$$

$$\text{et} \quad 2J_a z/k = 1^\circ, 110 \text{ K.} \quad 2J_f z/k = 4^\circ, 764 \text{ K.}$$

Les valeurs trouvées pour J_a sont en excellent accord avec celle déduite du calcul de Kanamori; le désaccord, sensible entre les valeurs de J_f , tient à ce que les conditions conduisant à un modèle d'Ising ne sont pas encore rigoureusement atteintes à la température de Néel et à ce que $16J_f/kT_N$ n'est nullement négligeable devant l'unité.

On rencontre notamment des difficultés quand on désire déterminer $2J_a z/k$ à partir de la valeur du champ critique $H_c = 11.550$ Oersteds à 2° K. et de la variation de l'aimantation lors du passage de l'état antiferromagnétique à l'état "ferromagnétique" : cette dernière, égale à 21.500 u.e.m par mole à 2° K. , ne semble pas devoir dépasser à 0° K. la valeur de 22.345 u.e.m. par mole correspondant au moment magnétique de spin (Fig.8b); d'autre

part, bien que le champ critique ait la même valeur à 4° K. et à 2° K., l'aimantation qui continue à croître avec le champ dans l'état ferromagnétique possède, pour une intensité donnée du champ, une valeur d'autant plus élevée que la température est plus basse. Si l'on écrit, en première approximation, qu'à 0° K. les énergies dans les états antiferromagnétiques et ferromagnétiques sont pour une mole respectivement égales à :

$$-NJ_a zS^2 - NJ_f zS^2 \quad \text{et} \quad +NJ_a zS^2 - NJ_f zS^2 - NgS\mu H_c$$

l'énergie $NgS\mu H_c$ que le champ doit fournir pour renverser l'aimantation d'un sous-réseau est égale à $2NJ_a zS^2$, et l'on trouve pour $2J_a z/k$ une valeur égale à 0°,775 K., beaucoup plus faible que celle donnée précédemment.

BIBLIOGRAPHIE

Réf.1 - L. Néel-Comptes rendus-242-1956-p.1549.

J. Kanamori-Progr.Theor.Phys.Japan-20-1958-p.890.

S. Yomosa-J.Phys.Soc.Japan-15-1960-p.1068.

B.R. Heap-Proc.Phys.Soc.-80-1962-p.248.

Réf.2 - Pauling et Hoard-Z.Kryst.-74-1930-p.546.

Réf.3 - Celeri et Giorgi-Rend.R.Accad.Lincei-9-1929-p.782.

Réf.4 - L. Landau-Phys.Z.Sowjet-4-1933-p.675.

Réf.5 - M.K. Wilkinson,J.W. Cable-Bull.Amer.Phys.Soc.-(2)-I-n°4-1956-p.190.

M.K. Wilkinson,J.W. Cable,E.O. Wollan et W.C. Koehler-

-Phys.Rev.-113-1959-p.497.

Réf.6 - O.N. Trapeznikowa et L.W. Schubnikow-Phys.Z.Sowjet-7-1935-p.66.

Réf.7 - J. Becquerel,J. van den Handel et H.A. Kramers-Physica-17-1951p.724.

Etude de la solution solide $0,798 \text{ FeCl}_2 - 0,202 \text{ MgCl}_2$.

Les propriétés magnétiques de cette solution sont semblables à celles du chlorure ferreux pur.

L'ordre antiferromagnétique s'établit au - dessous de 19° K. , température sensiblement égale au produit de la température de Néel du chlorure ferreux par la valeur de la concentration molaire du chlorure ferreux (18,75) . La susceptibilité initiale parallèle à l'axe, rapportée à une masse de solution solide renfermant un ion-gramme de fer, passe à 19° K. par un maximum très accusé, égal à 1,10 u.e.m. (Fig.17a), et tend après une décroissance moins rapide que dans le cas du chlorure ferreux (Fig.21a), à

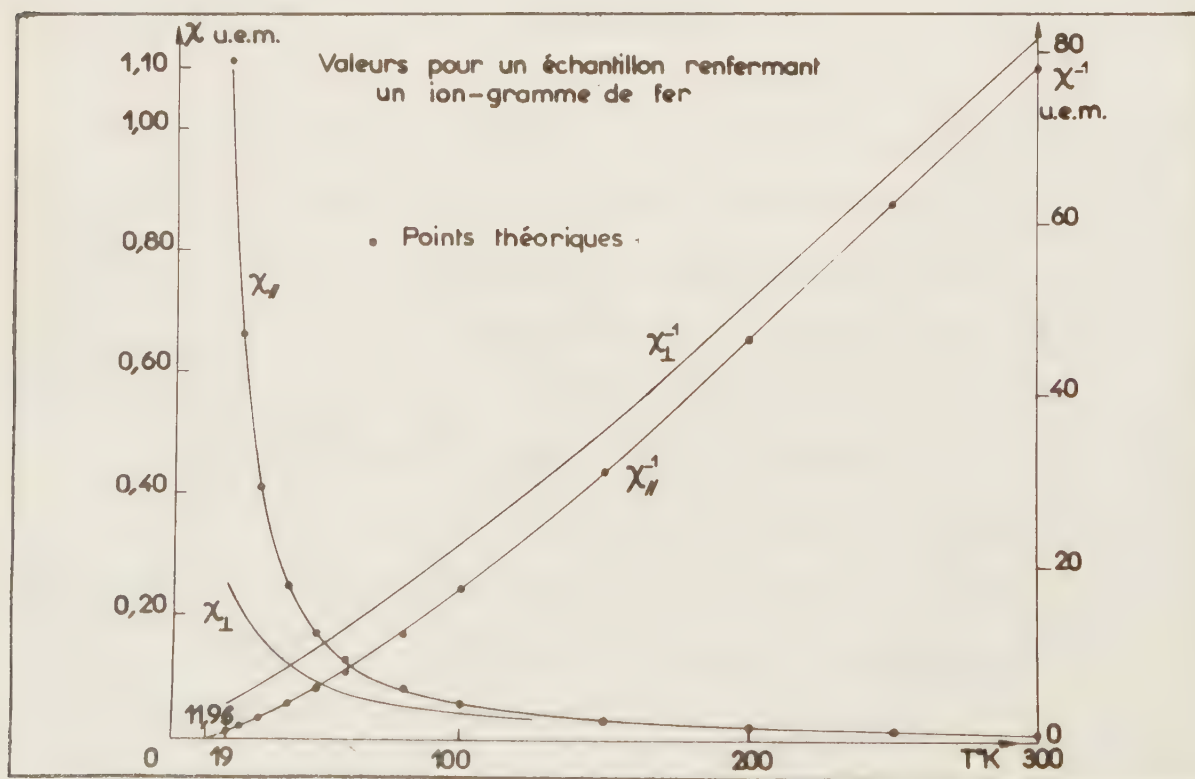


Fig.I6b - Etude de la région paramagnétique.

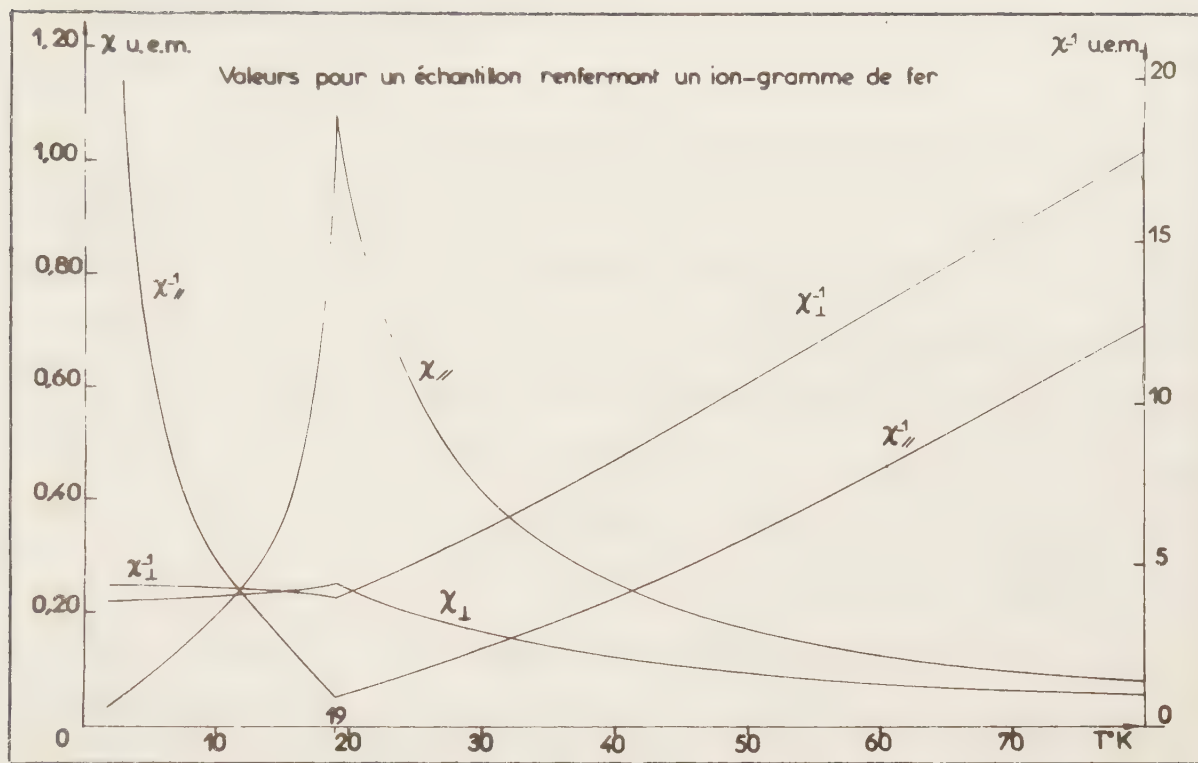


Fig. I7a - Etude au voisinage du point de Néel : détermination en champ faible des susceptibilités magnétiques principales.

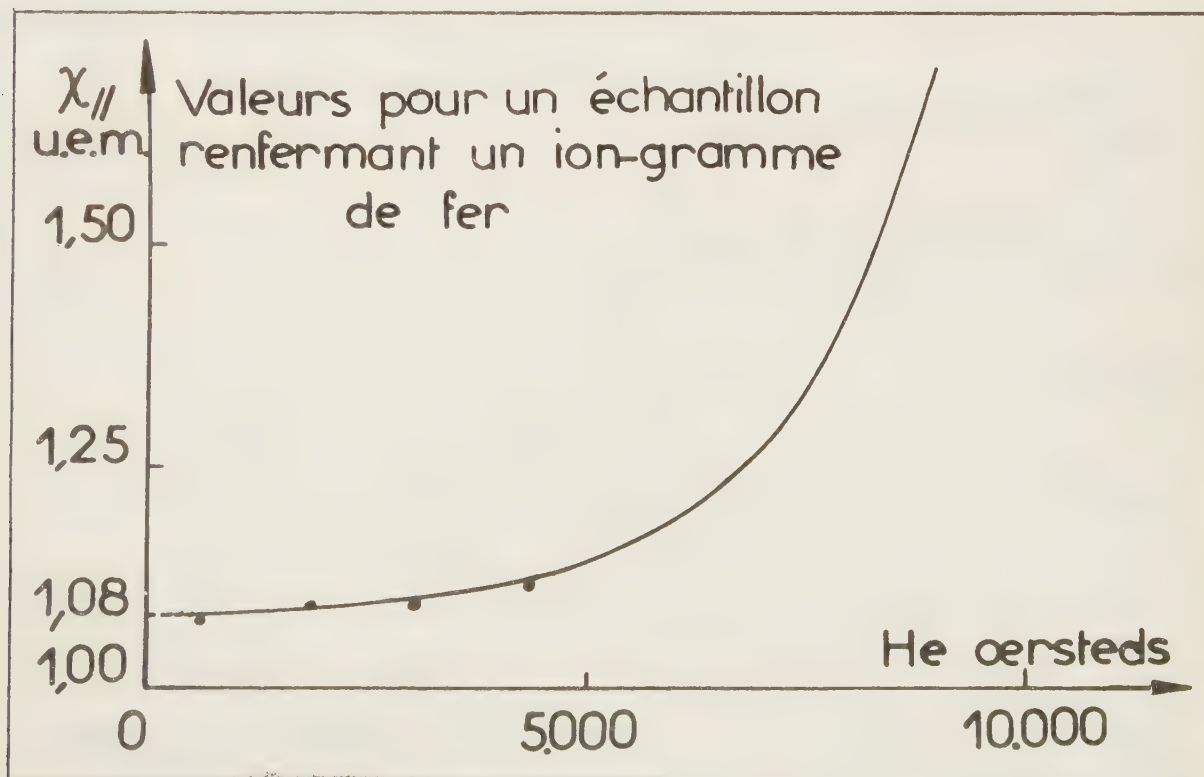


Fig. I7b - Valeur de la susceptibilité initiale à T_N suivant l'axe déterminée par extrapolation des susceptibilités maxima observées à divers champs.

s'annuler au zéro absolu ; elle est donnée entre la température ambiante et la température de Néel par l'expression suivante :

$$X_{M//} \cong (N\mu^2/k) \cdot (\langle L \rangle^2 + 2g\langle L \rangle \langle m m' \rangle + g^2 \langle m^2 \rangle) / (T - (2zc/k)(J_f - J_a) \langle m^2 \rangle)$$

déduite de la formule de Kanamori, où c représente la concentration molaire du chlorure ferreux et où J_f, J_a, g et $\langle L \rangle$ ont les mêmes valeurs que dans le cas du chlorure ferreux pur (Fig. I6b) ; on en déduit les valeurs de T_N et Θ , en parfait accord avec les données expérimentales :

$$T_N = (2zc/k) \cdot (J_f + J_a) \cdot \langle m^2 \rangle, T = T_N = 18^\circ,91 \text{ K.}$$

$$\Theta = (2zc/k) \cdot (J_f - J_a) \cdot \langle m^2 \rangle, T = \Theta = 11^\circ,96 \text{ K.}$$

Le rapport des maxima des susceptibilités parallèles à l'axe du chlorure ferreux et de la solution solide est quasi égal à 0,798 (0,809), alors que celui des maxima des susceptibilités mesurées normalement à l'axe en

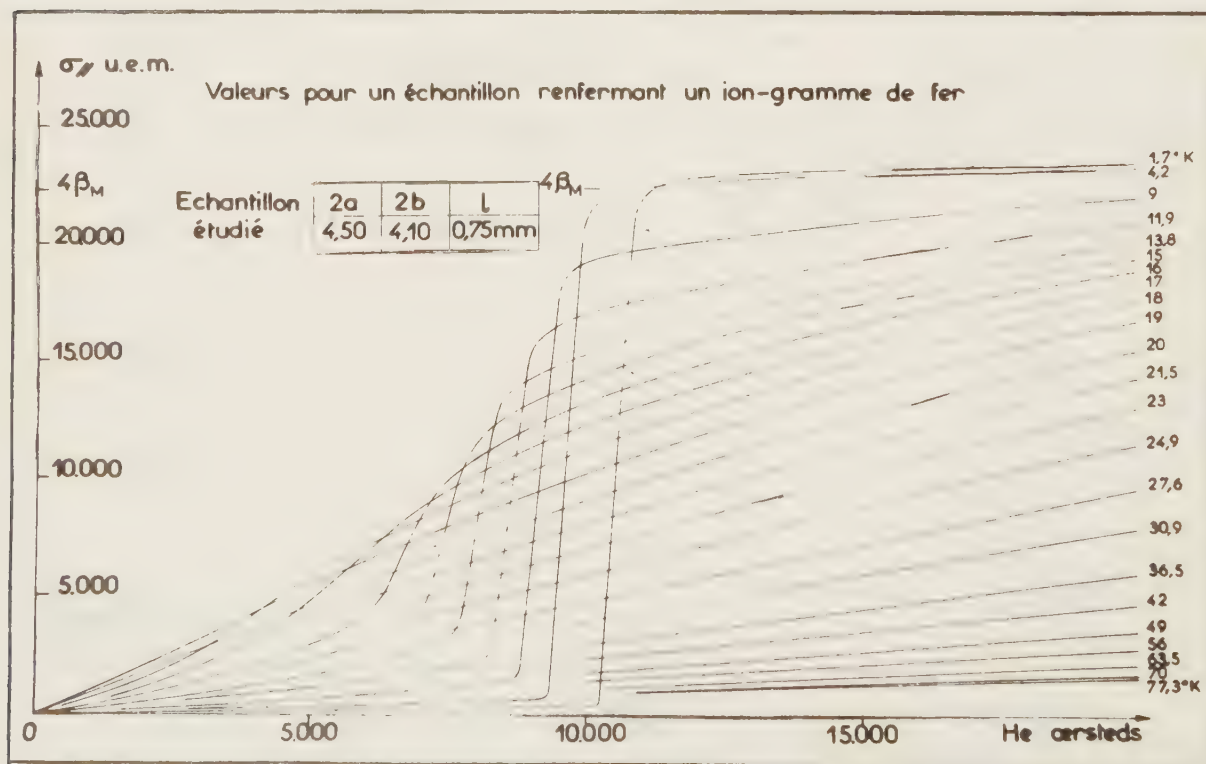


Fig. I8b - Courbes d'aimantation suivant l'axe à diverses températures en fonction du champ effectif H_e .

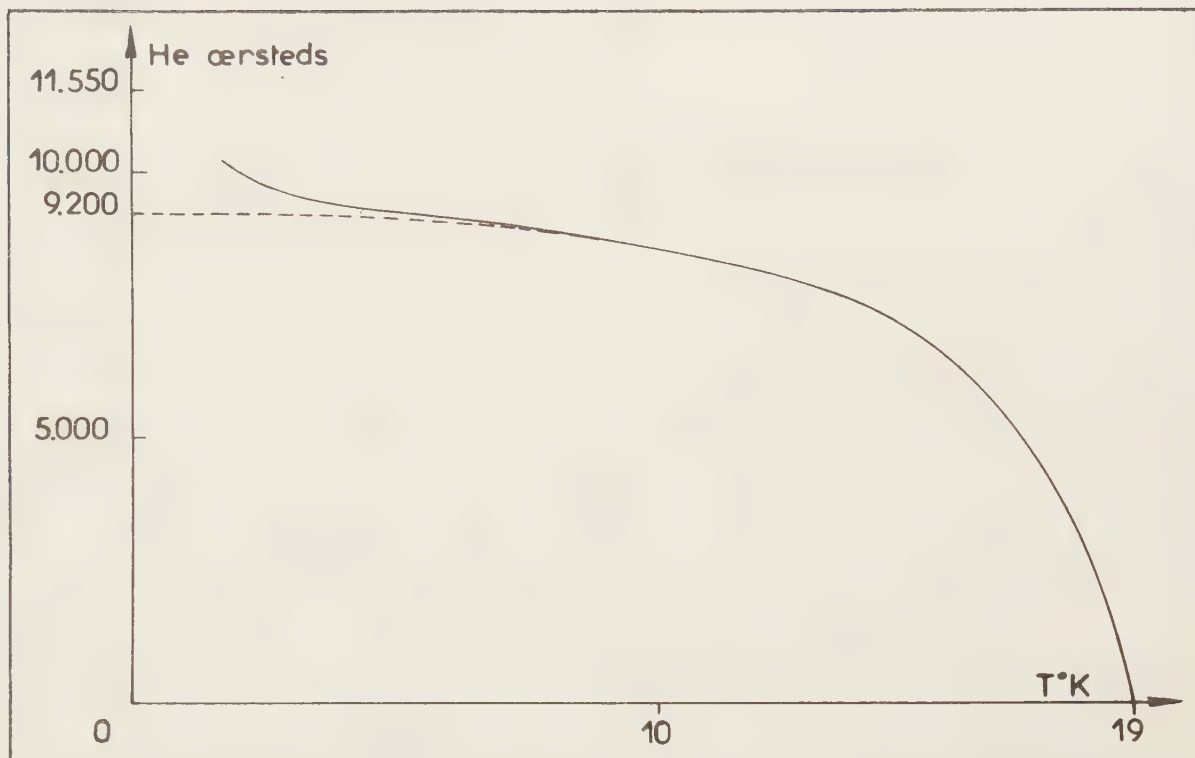


Fig.I9a - Variation du champ critique en fonction de la température.

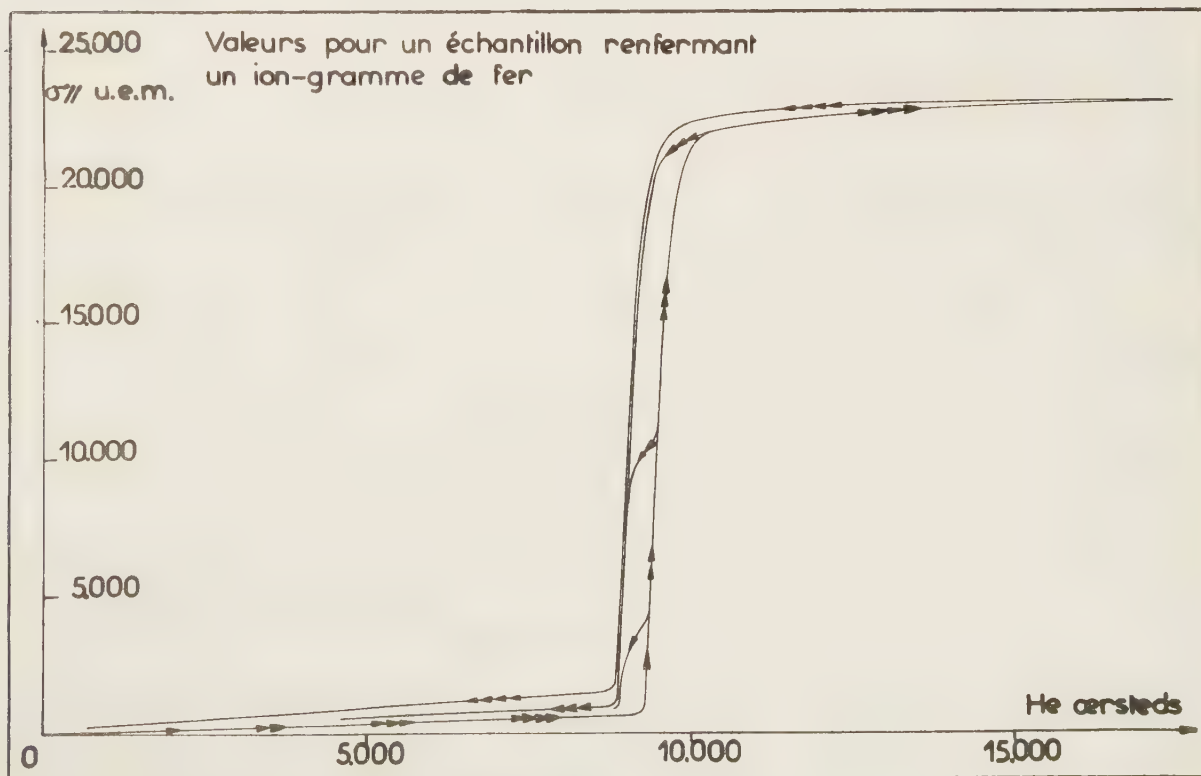


Fig.I9b - Hystérésis à 4°,2 K.

diffère légèrement (0,832).

La solution solide présente au - dessous de T_N une transition antiferro - "ferromagnétique" qui est toujours du second ordre (Fig.I8b); contrairement à ce qui se produit dans le cas du chlorure ferreux pur, la valeur du champ critique varie assez fortement, d'environ 1000 Oersteds, lorsque la température s'abaisse de 4°,2 K. à 1°,7 K. (Fig.I9a), bien que les valeurs limites de l'aimantation soient du même ordre de grandeur (Fig.20b); de plus la transition antiferro-"ferromagnétique" présente une hystérésis d'autant plus marquée que la température est plus basse.

A 2° K. , lorsque le champ effectif atteint 17.500 Oersteds , l'aimantation a une valeur qui correspond à un moment magnétique moyen de 4,16 magnétons de Bohr par ion ferreux (Fig.I8b).

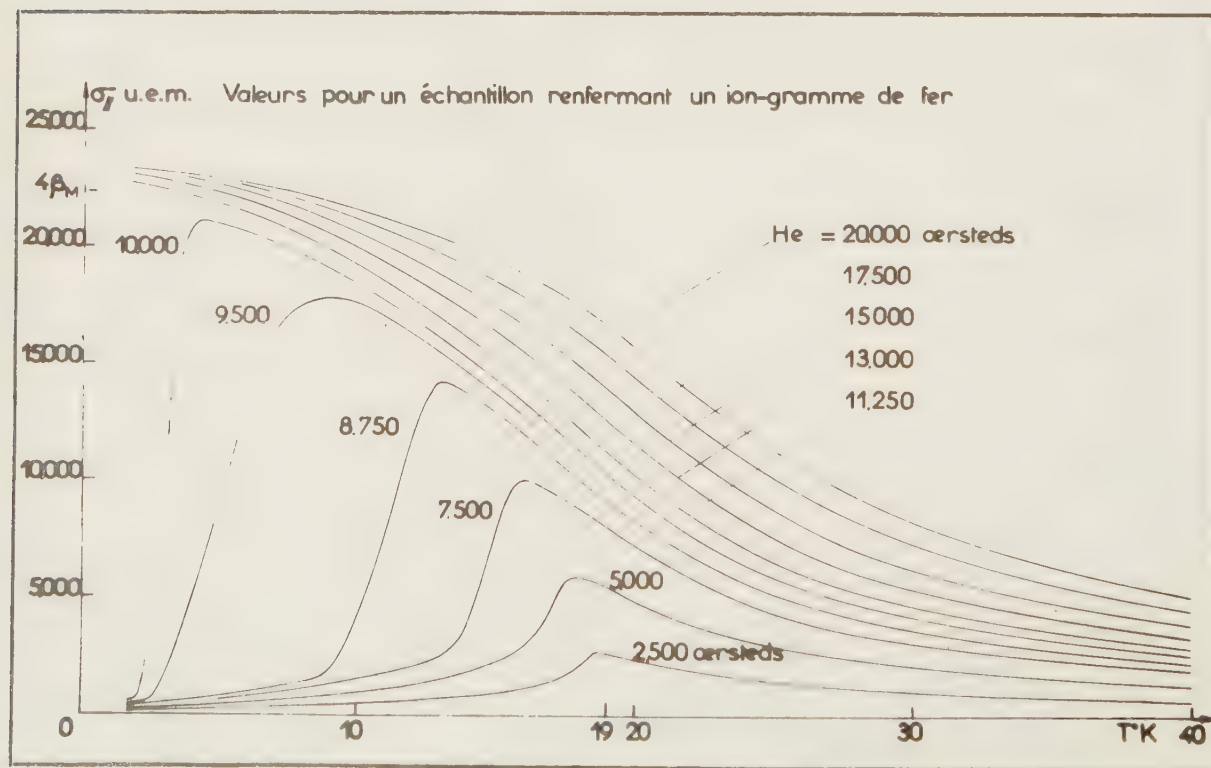


Fig.20b - Variation thermique de l'aimantation suivant l'axe pour différentes valeurs du champ effectif H_e .

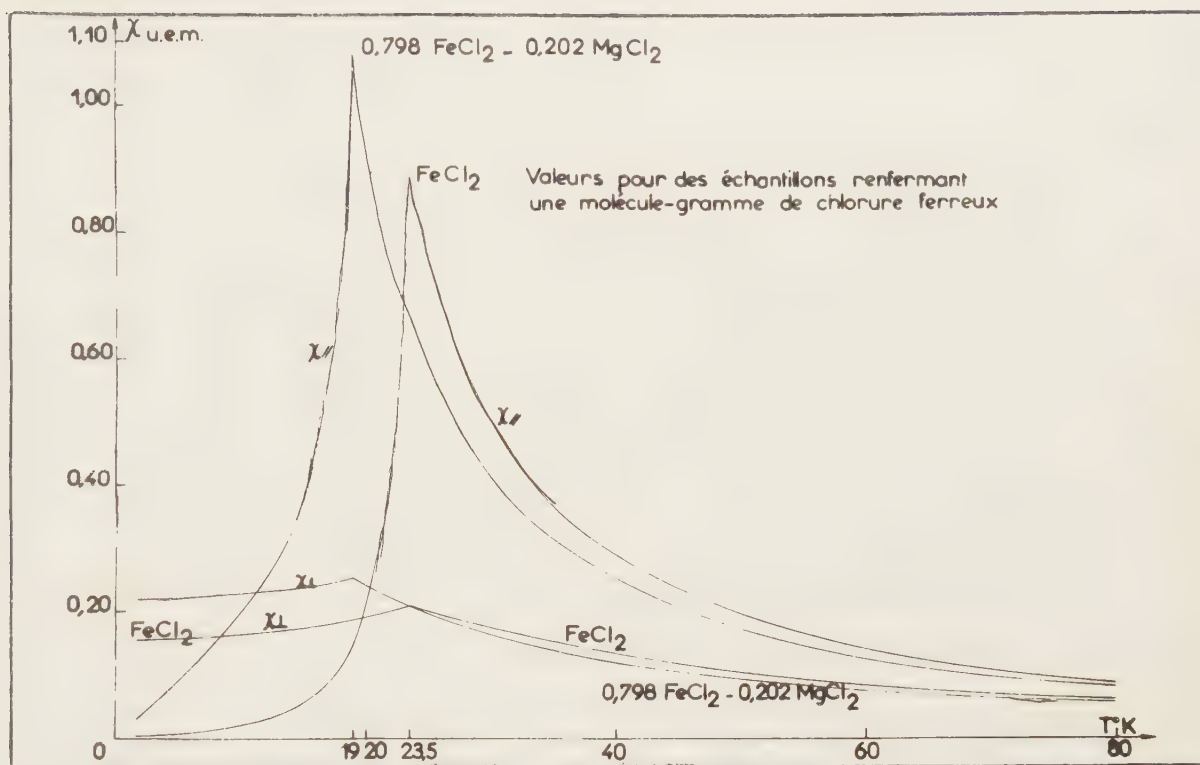


Fig.2Ia - Susceptibilités initiales principales au voisinage du point de Néel du chlorure ferreux et de la solution solide $0,798 \text{ FeCl}_2 - 0,202 \text{ MgCl}_2$.

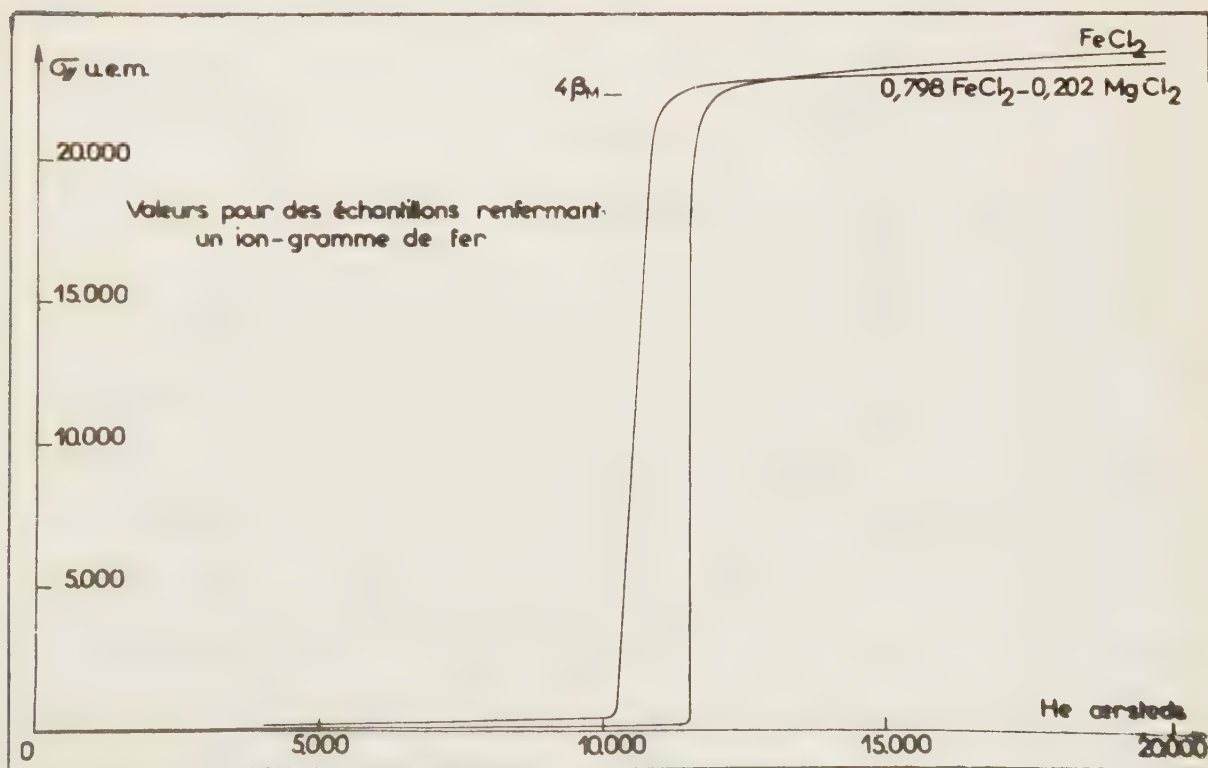


Fig.2Ib - Aimantation suivant l'axe à 1.7 K . en fonction du champ effectif H_e du chlorure ferreux et de la solution solide $0,798 \text{ FeCl}_2 - 0,202 \text{ MgCl}_2$.

Etude du bromure et de l'iodure ferreux,

Réf.I

Fig.25a

Fig.24b

Les cristaux de bromure et d'iodure ferreux, qui appartiennent au système hexagonal, sont formés de couches superposées normales à l'axe sénnaire; chaque couche comprend un plan d'ions ferreux, tel que π_I , disposé entre deux plans d'anions. La structure de ces composés ne diffère de celle du chlorure ferreux que par la façon dont les couches sont empilées : les couches sont superposées de telle sorte que chaque cation se trouve au-dessus d'un cation de la couche inférieure tandis que dans le cas du chlorure ferreux chaque cation se trouve placé au-dessus d'un anion de la couche inférieure; dans les trois composés l'ion ferreux est entouré de six

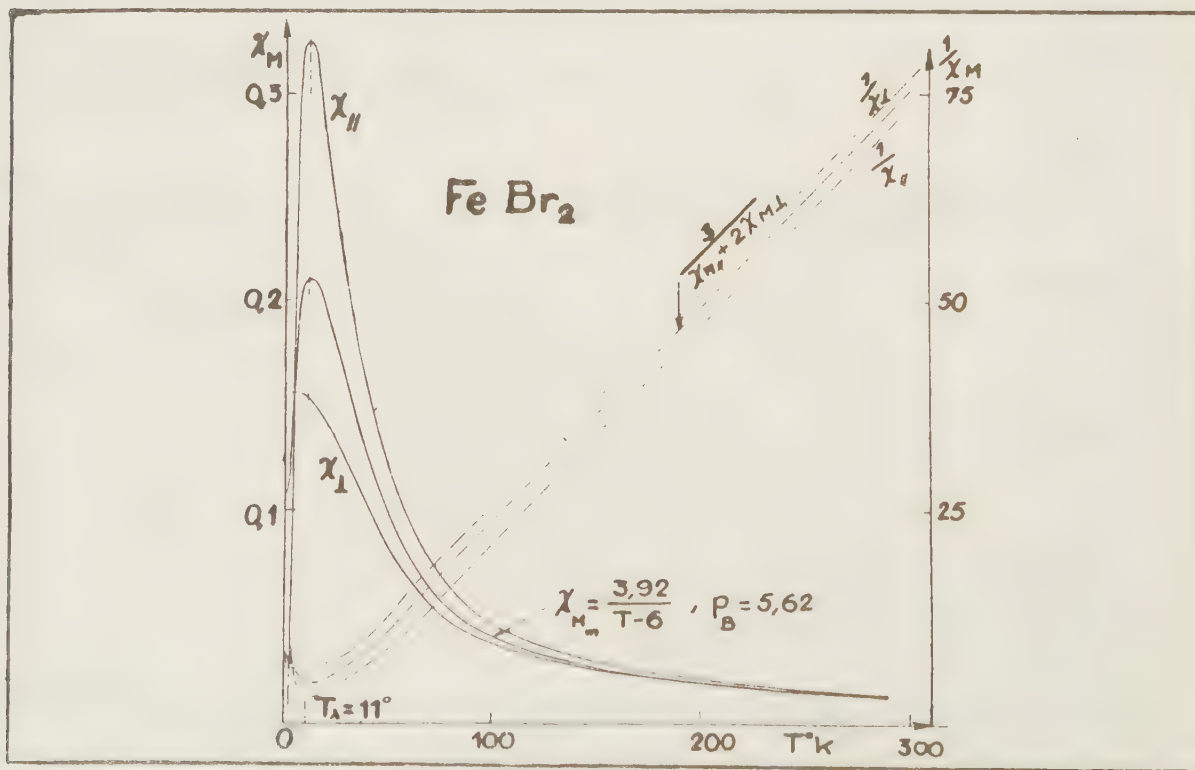


Fig.22b - Susceptibilités magnétiques principales du bromure ferreux.

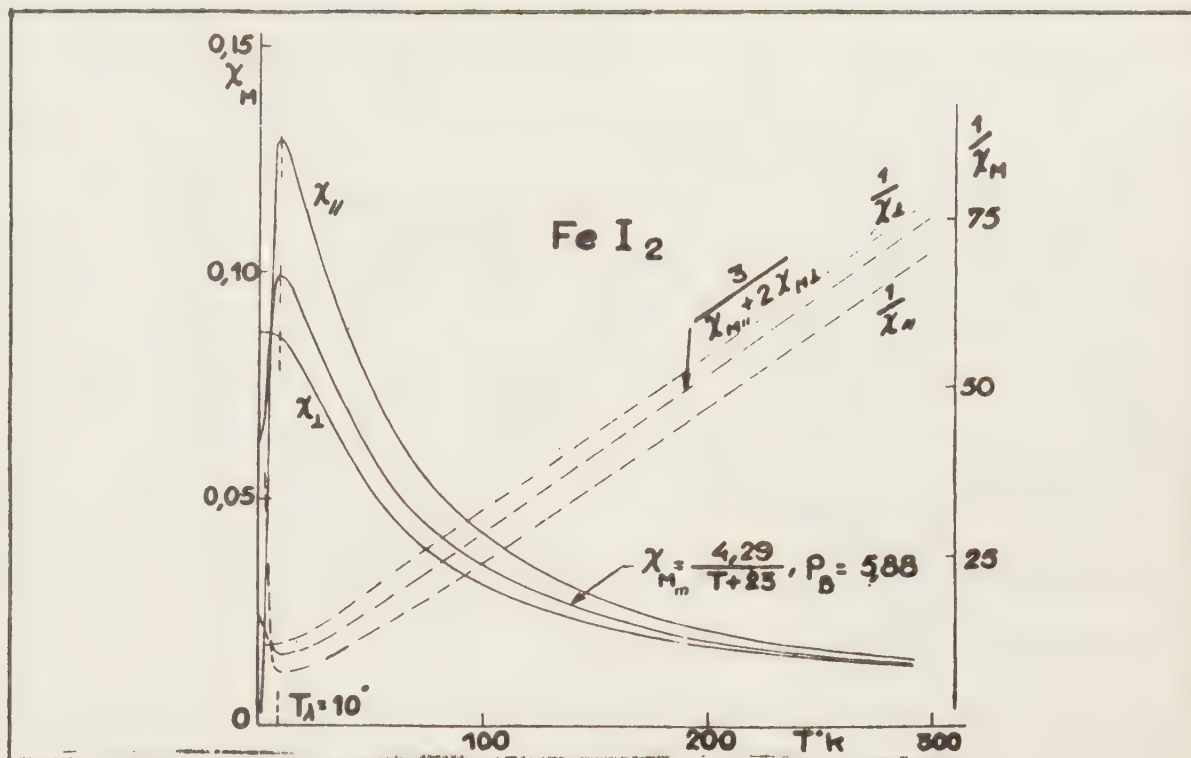


Fig.23a - Susceptibilités magnétiques principales de l'iodure ferreux.

anions disposés aux sommets A,A',B,B',C,C' d'un octaèdre Ω

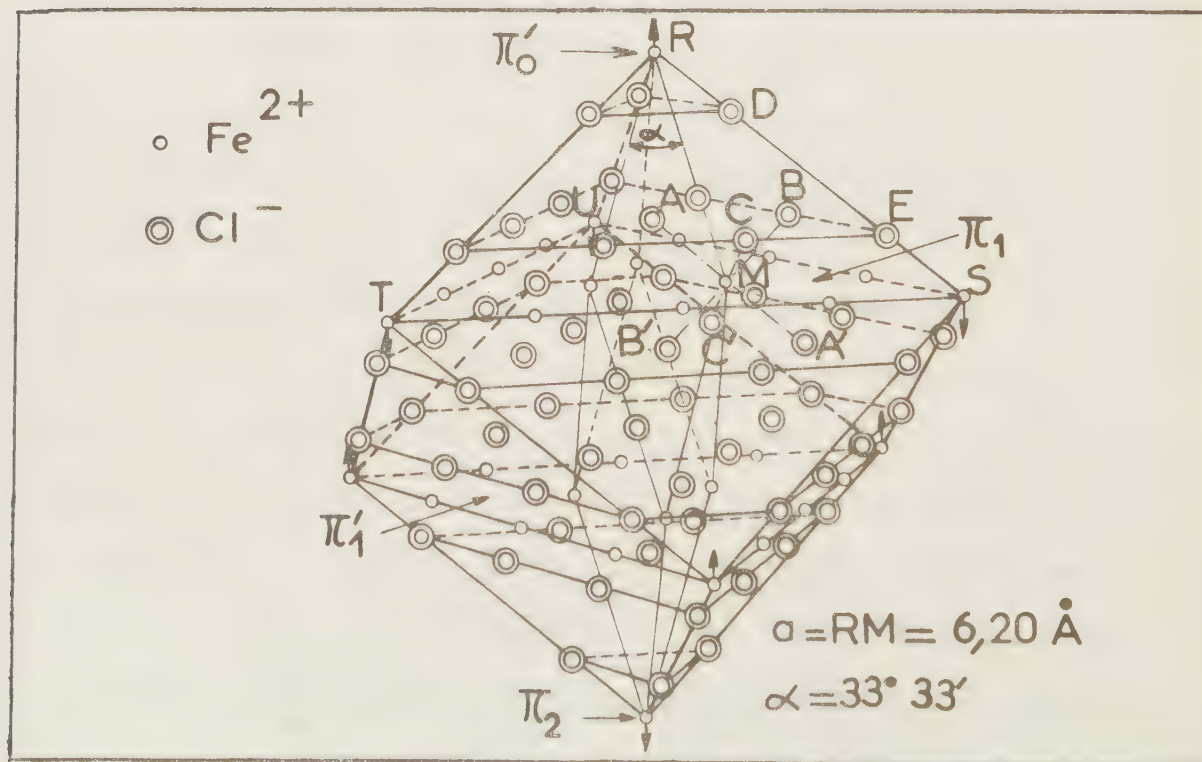
Les mesures magnétiques montrent que ces composés deviennent anti-ferromagnétiques au-dessous d'une température T_N respectivement égale à II et 10° K. ; la susceptibilité $\chi_{\perp}$ est indépendante du champ et elle possède une valeur quasi indépendante de la température au-dessous de T_N ; la susceptibilité initiale parallèle à l'axe présente un maximum très aigu à la température de Néel. Dans le cas du bromure ferreux, I. S. Jacobs et P. E. Lawrence ont montré que la transition antiferro-"ferromagnétique" se produit à la température de 4°,2 K. lorsque le champ atteint une valeur critique égale à 31.500 Oersteds, et que la valeur de l'aimantation à la fin de la transition correspond, comme dans le cas du chlorure ferreux, à un moment de l'ion quasi égal à 4 magnétons de Bohr.

Il est séduisant de supposer que dans les trois composés les inter-

actions négatives de même que les interactions positives mettent en jeu des anions disposés d'une façon analogue par rapport aux cations. En admettant que le couplage négatif entre deux cations se fasse par l'intermédiaire de deux anions (situés sur la droite joignant ces cations ou à proximité de cette droite), on est amené à subdiviser le réseau du chlorure ferreux en seize réseaux rhomboédriques antiferromagnétiques dont les arêtes telles que RS,RT,RU sont parallèles aux axes AA', BB', CC' de Ω , et à subdivi-

Fig.24b
ser le réseau du bromure et de l'iodure ferreux en neuf réseaux antiferromagnétiques également rhomboédriques dont les arêtes font avec les axes correspondants de Ω un angle de $8^{\circ},04$.

Dans chacun des sous-réseaux un ion ferreux, tel que R, est entouré de six ions ferreux S,T,U,S',T',U' (ces trois derniers non figurés) dont



Fig,24b - Structure du chlorure ferreux.

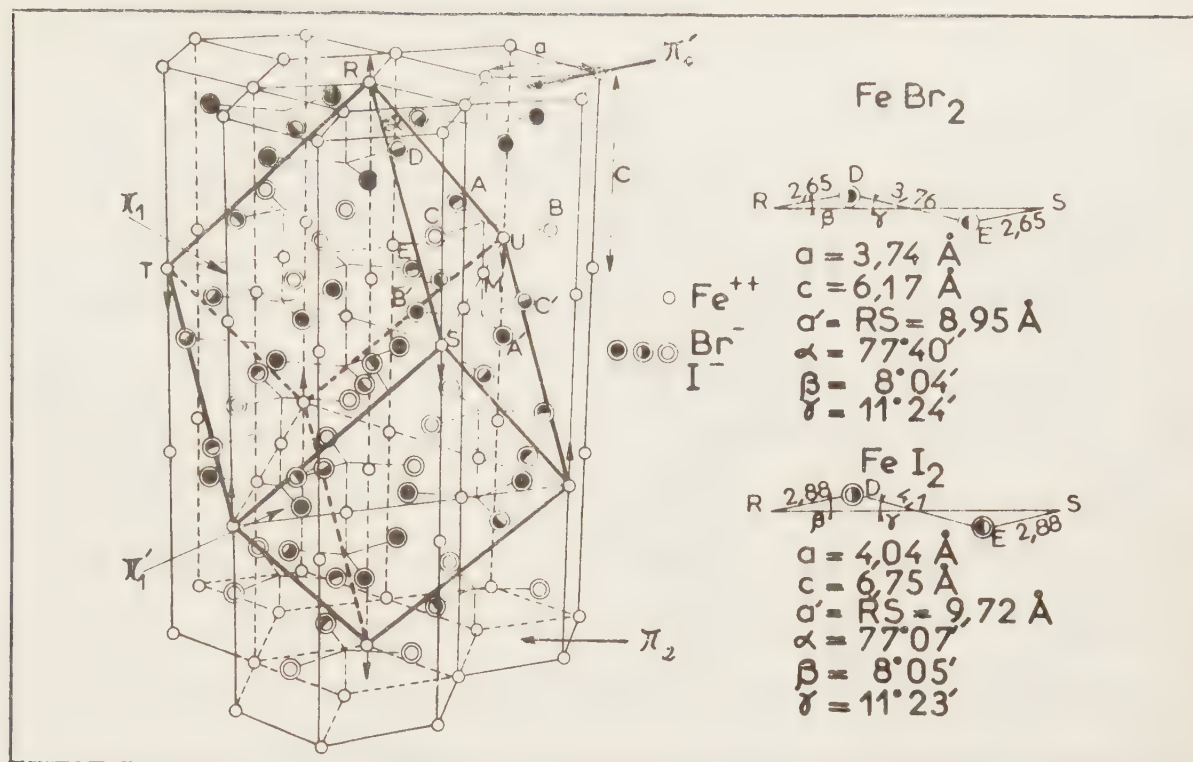


Fig.25a - Structure du bromure et de l'iodure ferreux.

les moments tendent au-dessous de la température de Néel, et en l'absence de champ magnétique, à s'aligner suivant l'axe du cristal antiparallèlement à celui de l'ion R. L'existence d'une interaction positive entre les ions ferreux de tout plan normal à l'axe du cristal coordonne les sous-réseaux de telle sorte que les plans successifs $\pi'_0, \pi_I, \pi'_I, \pi_2$ sont aimantés alternativement en sens opposé; l'application d'un champ magnétique suffisamment élevé, dirigé parallèlement à l'axe ternaire dans le même sens que l'aimantation d'une série de plans π , provoque un renversement de l'aimantation de l'autre série de plans π' , de telle sorte que tous les plans d'ions ferreux sont alors aimantés dans le même sens; un ion ferreux, tel que R, échange des interactions positives avec ses six proches voisins situés dans le même plan normal à l'axe, vraisemblablement par l'intermédiaire des anions situés de part et d'autre du plan, et des interactions

négatives avec trois cations de chacune des couches adjacentes, mais qui sont différents de ceux que Heap a considérés dans son travail sur le chlorure ferreux.

En appliquant la théorie de Heap au bromure ferreux, la valeur à T_N de la susceptibilité initiale parallèle à l'axe, $\chi_{M//}$, égale à 0,325 u.e.m. par mole, permet de déterminer J_a et J_f tels qu'ils figurent dans l'expression de l'énergie d'échange entre un cation et son entourage écrite sous la forme $W = -2z(J_f - J_a)(\vec{S})\vec{S}$; $2J_a z/k = 2^{\circ},28$ K. et $2J_f z/k = 0;795$ K. en prenant $\mu = 4$ magnétons de Bohr ; les interactions négatives sont alors supérieures aux interactions positives. De cette valeur de J_a on peut en déduire celle du champ critique pour lequel, au zéro absolu, se produit la transition antiferro - "ferromagnétique" ; le nombre obtenu, égal à 33.938 Oersteds, est en bon accord avec le résultat trouvé par Jacobs et Lawrence.

Si l'on essaie de faire le même calcul dans le cas de l'iodure ferreux, on obtient pour $2J_a z/k$ une valeur égale à $5^{\circ},35$ K. et pour $2J_f z/k$ une valeur négative égale à $-1^{\circ},22$ K., en supposant $\mu = 4$ magnétons de Bohr ; ce résultat paraissant inacceptable, seule une étude détaillée de la région paramagnétique permettra de préciser l'état magnétique de l'ion Fe^{++} dans l'iodure ferreux.

BIBLIOGRAPHIE

Réf.1 - Ferrari et Giorgi-Atti.Accad.Lincei-9-1929-p.782 & 10-1929-p.1134.

Réf.2 - Bizette, Terrier et Tsai-Comptes Rendus-245-1957-p.507.

Réf.3 - Jacobs et Lawrence-J.Appl.Phys.-35-n°3-1964-p.996.

La structure antiferromagnétique a été également établie pour FeBr^2
à partir de l'analyse du spectre de diffraction neutronique :

Koehler et Wollan-Bull.Amer.Phys.Soc.-(2)-1-n°4-1956-p.190.

Etude du chlorure de cobalt.

La structure du chlorure de cobalt est semblable à celle du chlorure ferreux (Réf.1). Sa chaleur spécifique présente une anomalie à $24^{\circ},9$ K. au-dessous de laquelle le composé est antiferromagnétique (Réf.2), les moments des ions Co^{++} étant dirigés normalement à l'axe ternaire (Réf.3) . Les mesures magnétiques confirment les résultats de l'étude du spectre de diffraction neutronique (Réf.4).

La susceptibilité $\chi_{M \perp}$, mesurée quand le champ est normal à l'axe ternaire, est, dans tout l'intervalle de température étudié, supérieure à la susceptibilité $\chi_{M //}$, mesurée quand le champ est parallèle à l'axe; les

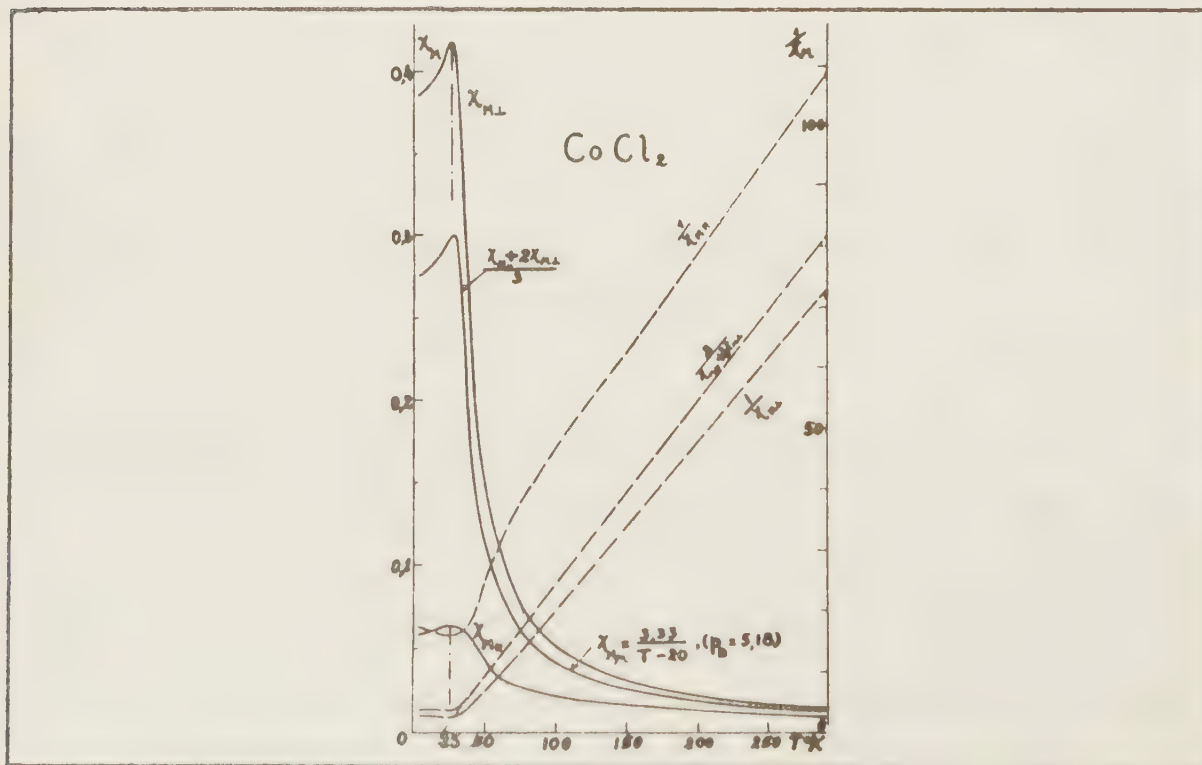


Fig.28b - Susceptibilités magnétiques principales du chlorure de cobalt.

susceptibilités passent à 25° K. par un maximum, accusé pour $\chi_{M \perp}$, aplati pour $\chi_{M//}$ (Fig.28b).

Lines est arrivé à calculer le rapport J_f/J_a , qu'il trouve égal à 11,6, en appliquant la théorie du champ moléculaire aux hautes et aux basses températures et en utilisant aux températures voisines du point de Néel la technique des fonctions de Green qui permet de tenir compte de l'anisotropie des forces d'échange (Réf.5).

BIBLIOGRAPHIE

Réf.1 - Pauling et Hoad-Z.Kryst.-74-1930-p.546.

Ferrari, Celeri et Giorgi-Rend.R.Accad.Lincei.-9-1929-p.782.

Réf.2 - Trapeznikowa, Schubnikow et Miljutin-Phys.Z.Sowjetunion-9-1936-p.237

Busey et Giauque-J.Amer.Chem.Soc.-74-1952-p.4443.

Réf.3 - Wilkinson et Cable-Bull.Amer.Phys.Soc.-(2)-I-n°4-1956-p.190.

Réf.4 - Bizette, Terrier et Tsai-Comptes rendus-243-1956-p.1295.

Réf.5 - Lines-Phys.Rev.-III-n°2-1963-p.540.

Etude de quelques solutions solides $p \text{ FeCl}^2 - q \text{ CoCl}^2$ ($p + q = 1$):

D'après Wilkinson et ses collaborateurs la température de Néel des solutions solides $p \text{ FeCl}^2 - q \text{ CoCl}^2$ passe par un minimum et, la direction suivant laquelle se trouvent dirigés les moments au-dessous de T_N , fait avec l'axe un angle de plus en plus grand, qui atteint la valeur $\pi / 2$, quand le rapport $p / (p + q)$ varie de 1 à 0 ; ce dernier résultat laisse supposer qu'il se produit des interactions d'échange entre les ions ferreux et cobalteux malgré la très forte anisotropie de signe opposé que présentent ces ions dans le cristal. Les données magnétiques montrent au contraire que l'anisotropie des ions s'oppose à l'action des forces d'échange telle

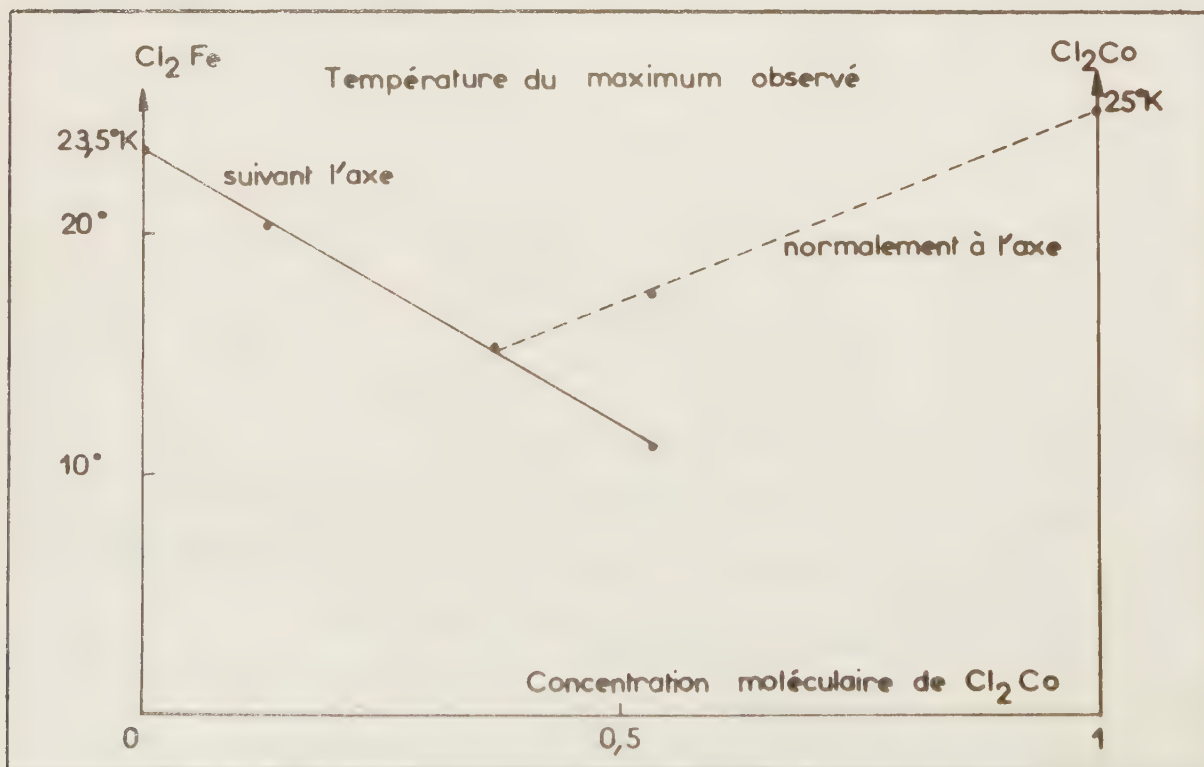


Fig.30b - Variation, d'après nos mesures magnétiques, de la température de Néel en fonction de la concentration moléculaire du chlorure de cobalt.

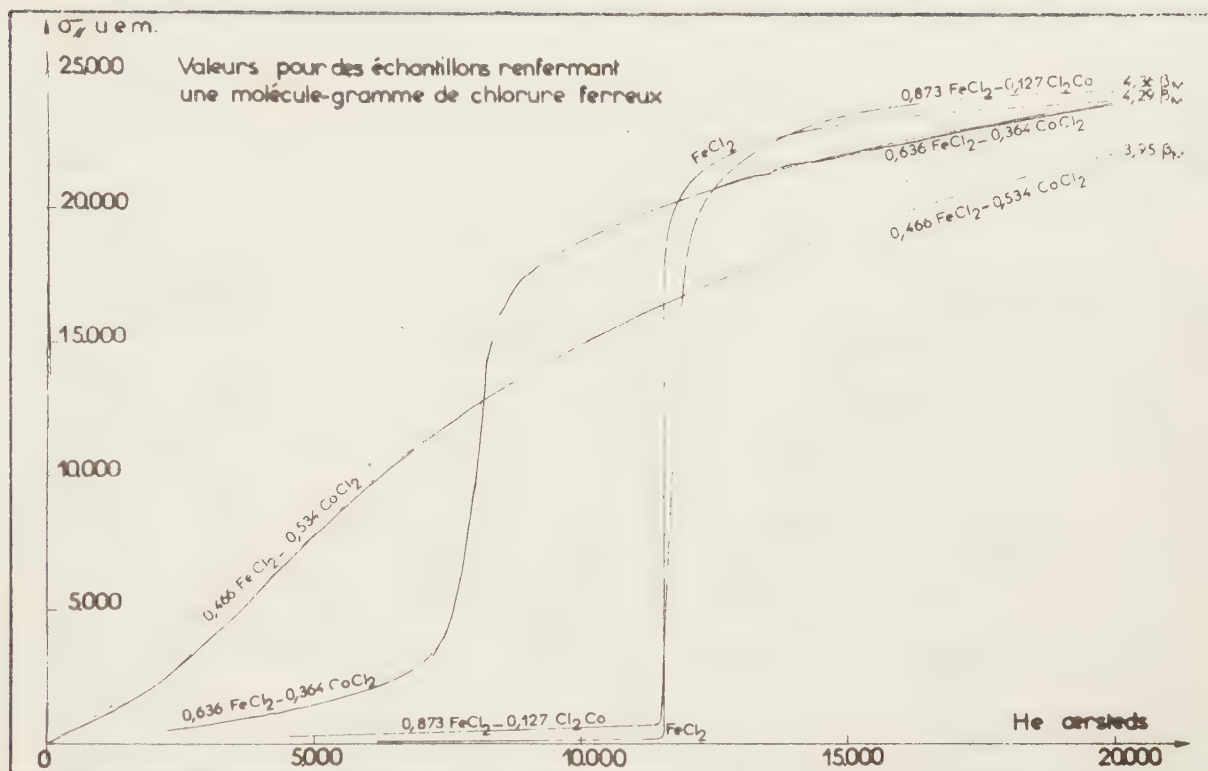


Fig.3Ia - Courbes d'aimantation suivant l'axe à 2° K. .

qu'elle s'exerce, par exemple, dans les solutions solides $p \text{ NiO} - q \text{ CoO}$ et, bien que nos résultats ne soient pas complets, il semble que les moments des ions ferreux se couplent antiparallèlement suivant l'axe du cristal tant que p a une valeur suffisante tandis que, si q dépasse une certaine valeur, les moments des ions cobalteux se couplent antiparallèlement normalement à l'axe du cristal.

Etude de la solution solide $0,873 \text{ Cl}^2\text{Fe} - 0,127 \text{ Cl}^2\text{Co}$.

Le comportement magnétique de la solution solide $0,873 \text{ Cl}^2\text{Fe} - 0,127 \text{ Cl}^2\text{Co}$ est semblable à celui de la solution solide de chlorure ferreux et de chlorure de magnésium $0,873 \text{ Cl}^2\text{Fe} - 0,127 \text{ Cl}^2\text{Mg}$; si la solution solide est bien antiferromagnétique au-dessous de $20^{\circ},3 \text{ K.}$, température légèrement inférieure au produit de la température de Néel du chlorure ferreux par la valeur de la concentration moléculaire du chlorure de fer ($20^{\circ},5 \text{ K.}$), il faut noter toutefois que, par suite de la présence des ions cobalteux paramagnétiques, la susceptibilité initiale suivant l'axe $X_{//}$ ne s'annule pas au zéro absolu, et que la courbe représentant la susceptibi-

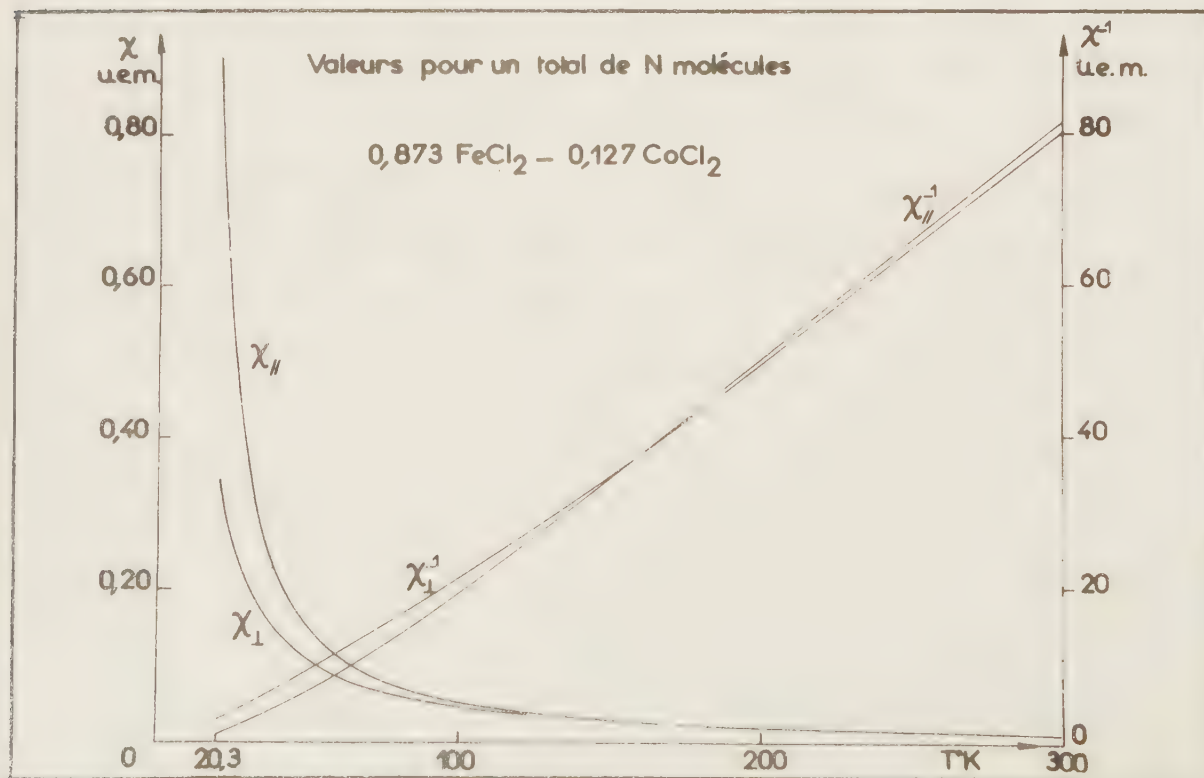


Fig.32b - Etude de la région paramagnétique.

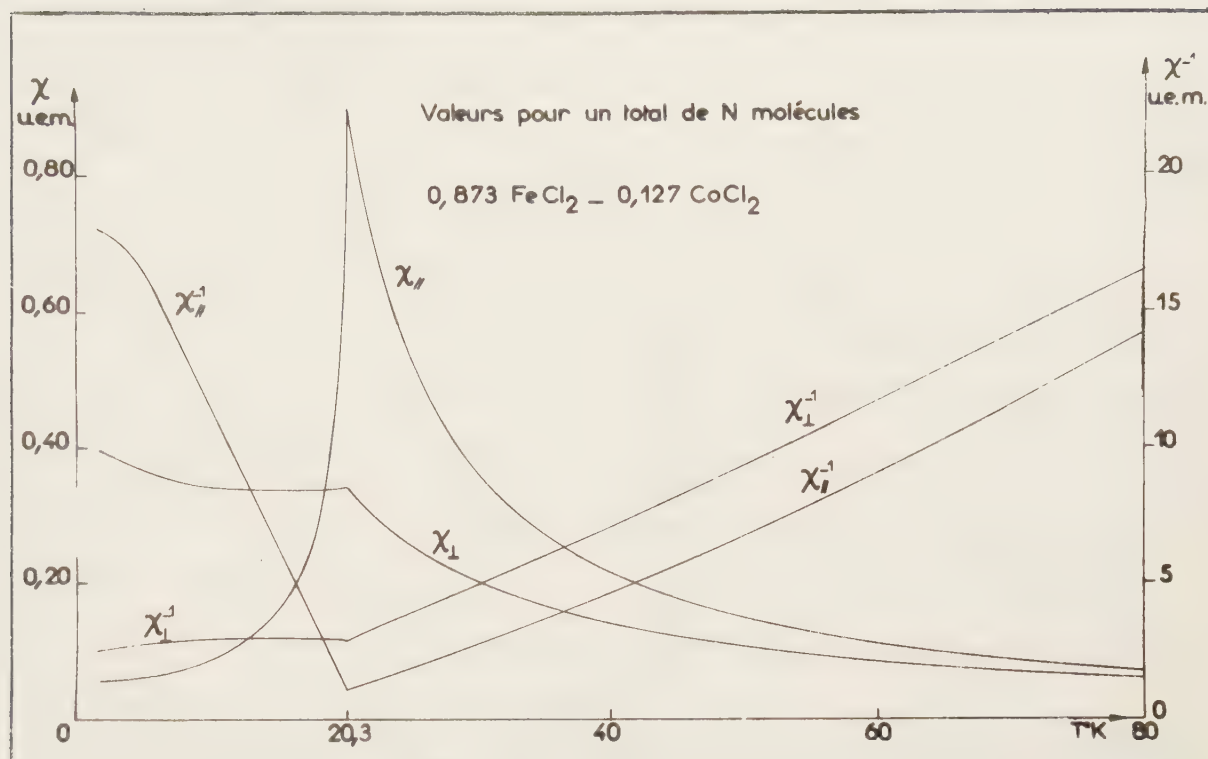


Fig.33a - Etude au voisinage du point de Néel : détermination en champ faible des susceptibilités magnétiques principales.

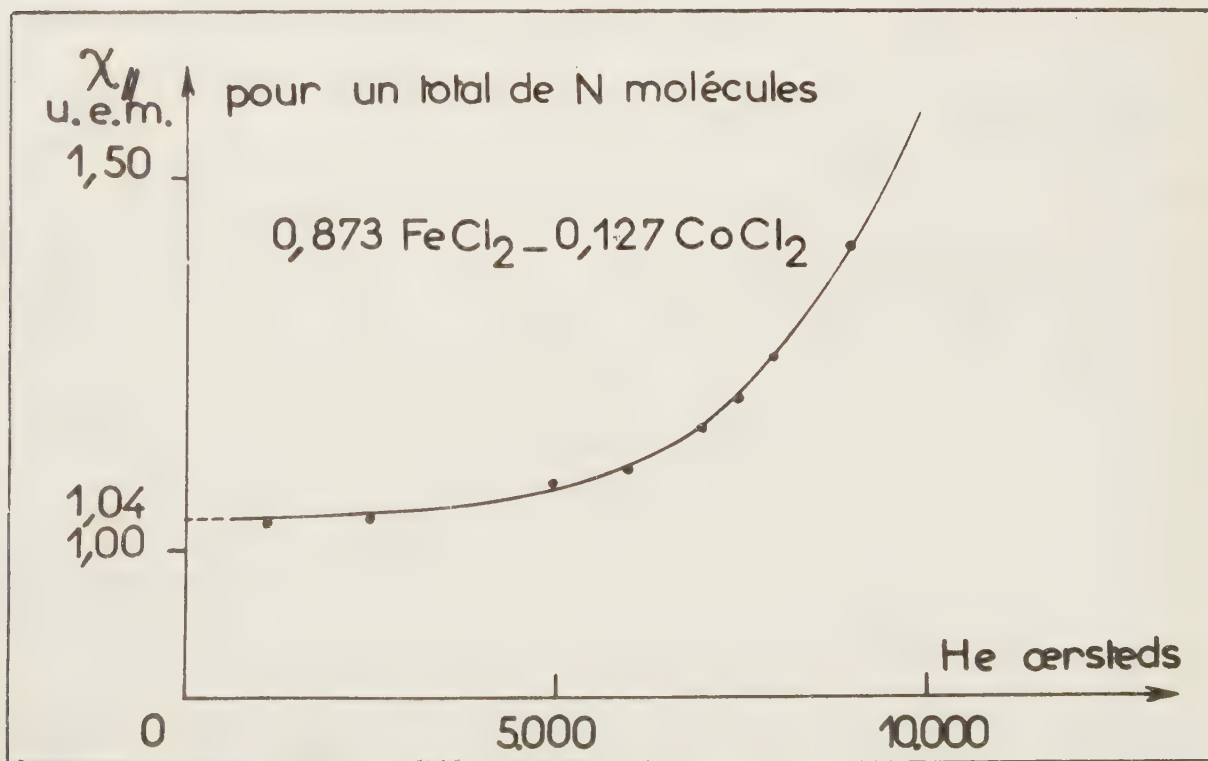


Fig.33b - Valeur à T_N de la susceptibilité initiale suivant l'axe déterminée par extrapolation des susceptibilités maxima observées à divers champs.

lité normale à l'axe, $X_{\perp}$, déterminée à champ faible, présente une remontée au-dessous de 11° K. (Fig.33a).

La solution est isotrope à 160° K. : au-dessus de cette température, $X_{\perp}$ est supérieur à $X_{//}$; les courbes, qui représentent les valeurs de l'aimantation parallèle à l'axe à différentes températures en fonction du champ effectif H_e (Fig.34b), et, qui font apparaître la façon dont la transition antiferro-"ferromagnétique" se produit, montrent, qu'à $1^{\circ}, 7$ K., les moments des ions ferreux sont alignés suivant l'axe du cristal antiparallèlement les uns aux autres en l'absence de champ, et parallèlement les uns aux autres lorsque le champ effectif dépasse 11.500 Oersteds.

Comme dans le cas de la solution solide $0,873 \text{ FeCl}_2^2 - 0,127 \text{ MgCl}_2^2$, le champ critique croît quand la température s'abaisse de 4° K. à 2° K.

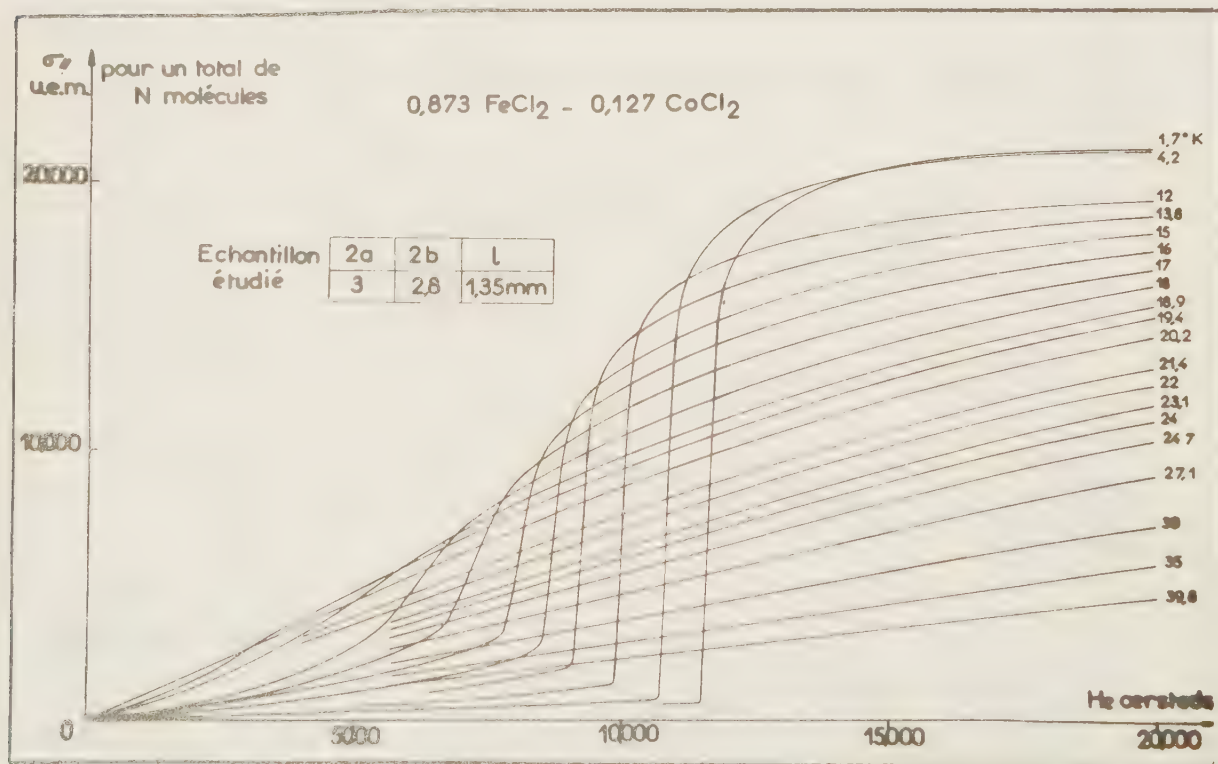


Fig.34b - Aimantation suivant l'axe à différentes températures en fonction du champ effectif H_e .

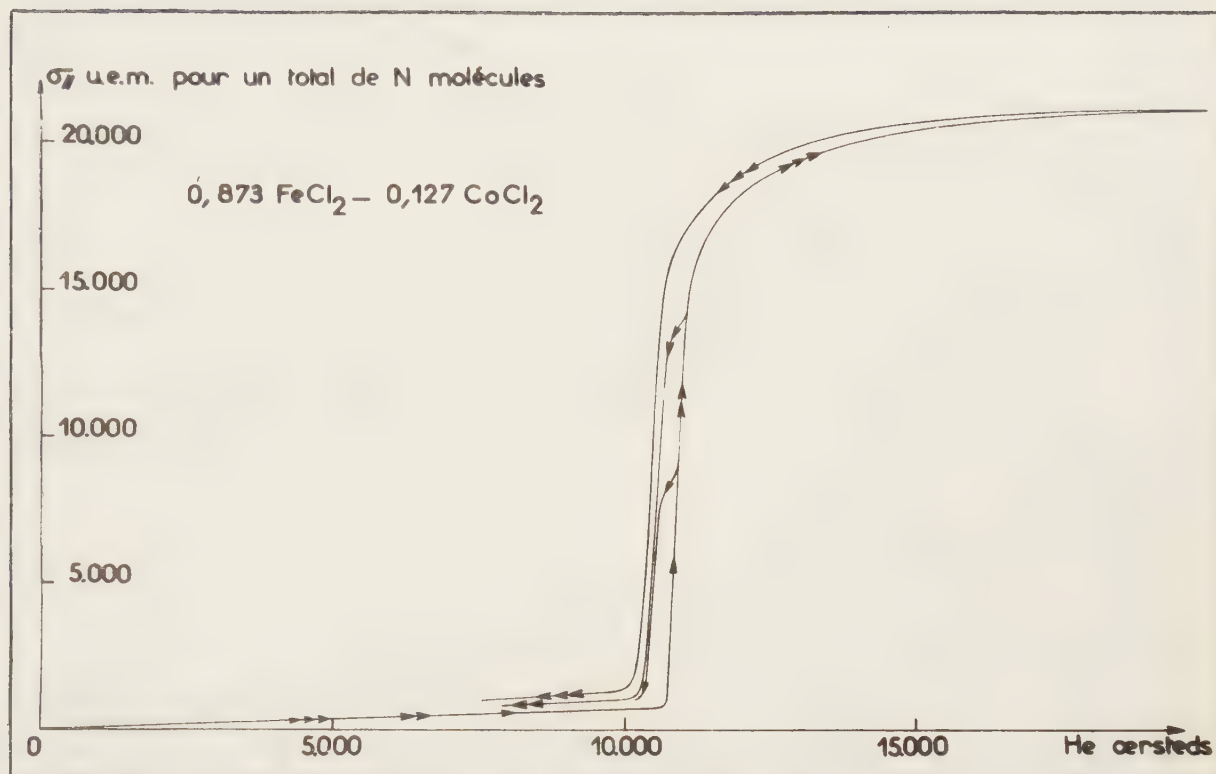


Fig.35a - Hystérésis à $4,2 \text{ K}$. suivant l'axe.

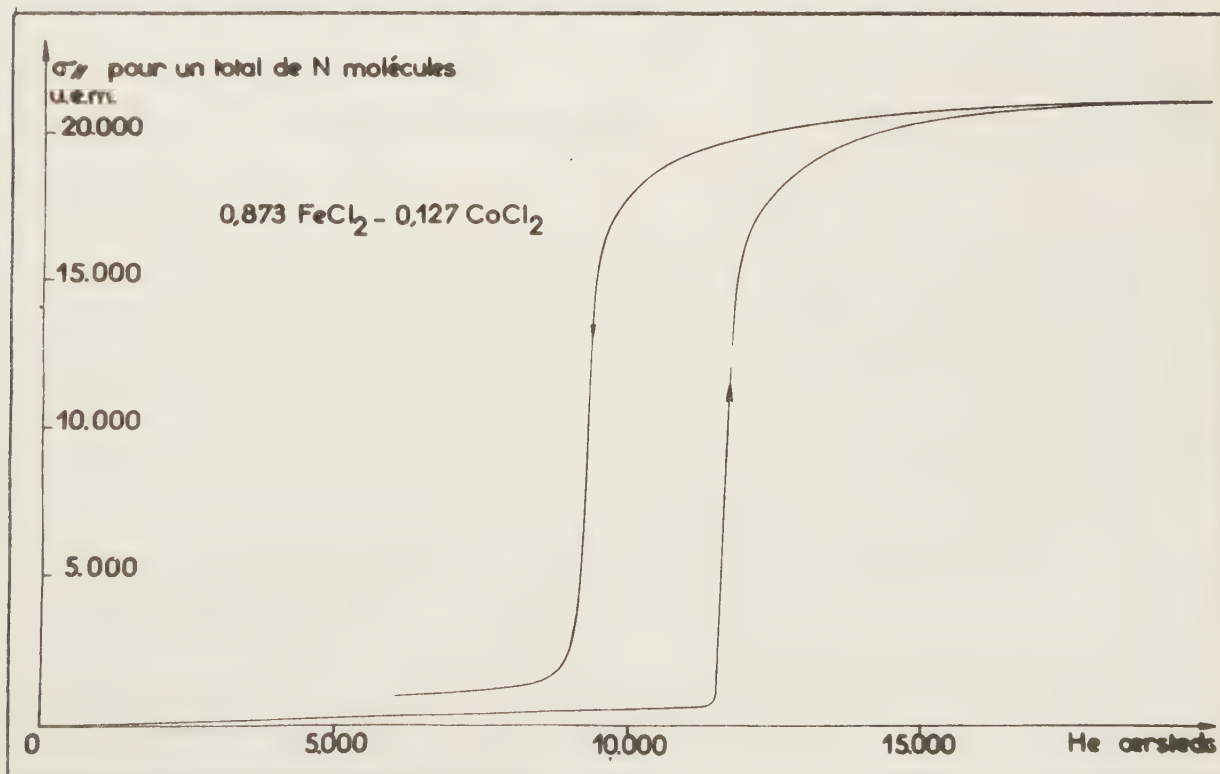


Fig.35b - Hystérésis à $1,7 \text{ K}$. suivant l'axe.

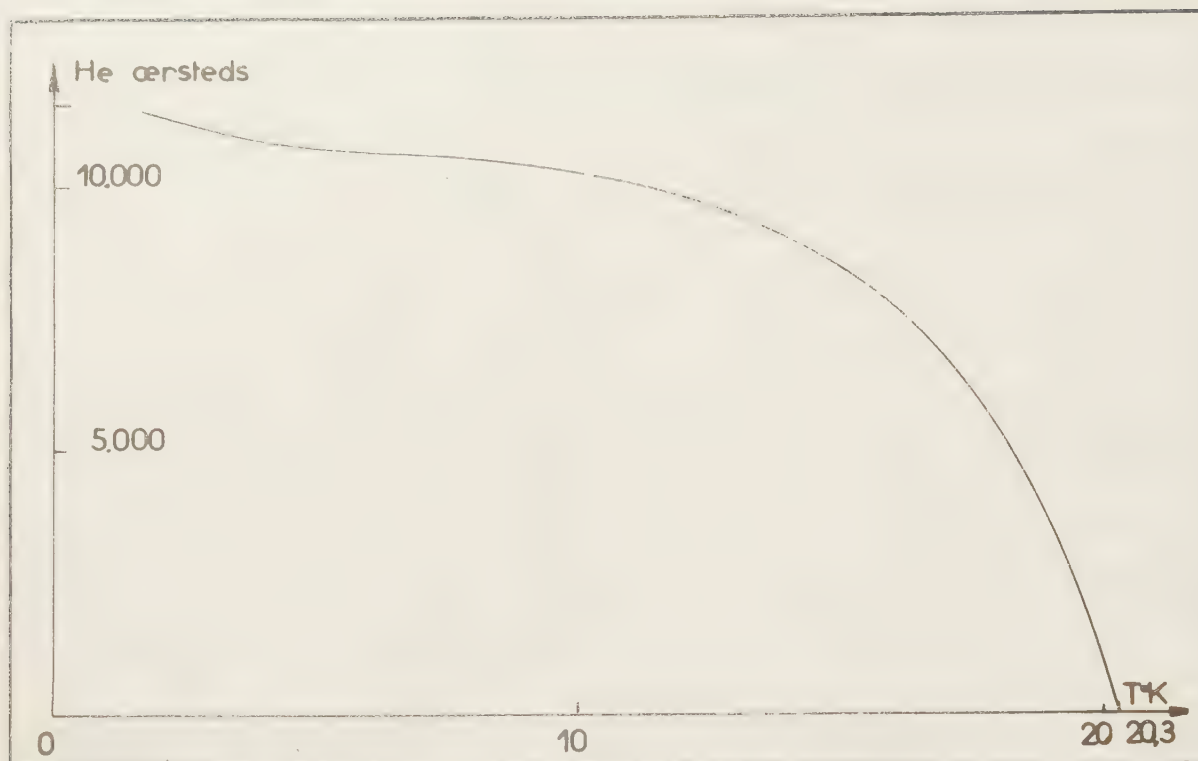


Fig. 36a - Variation du champ critique en fonction de la température.

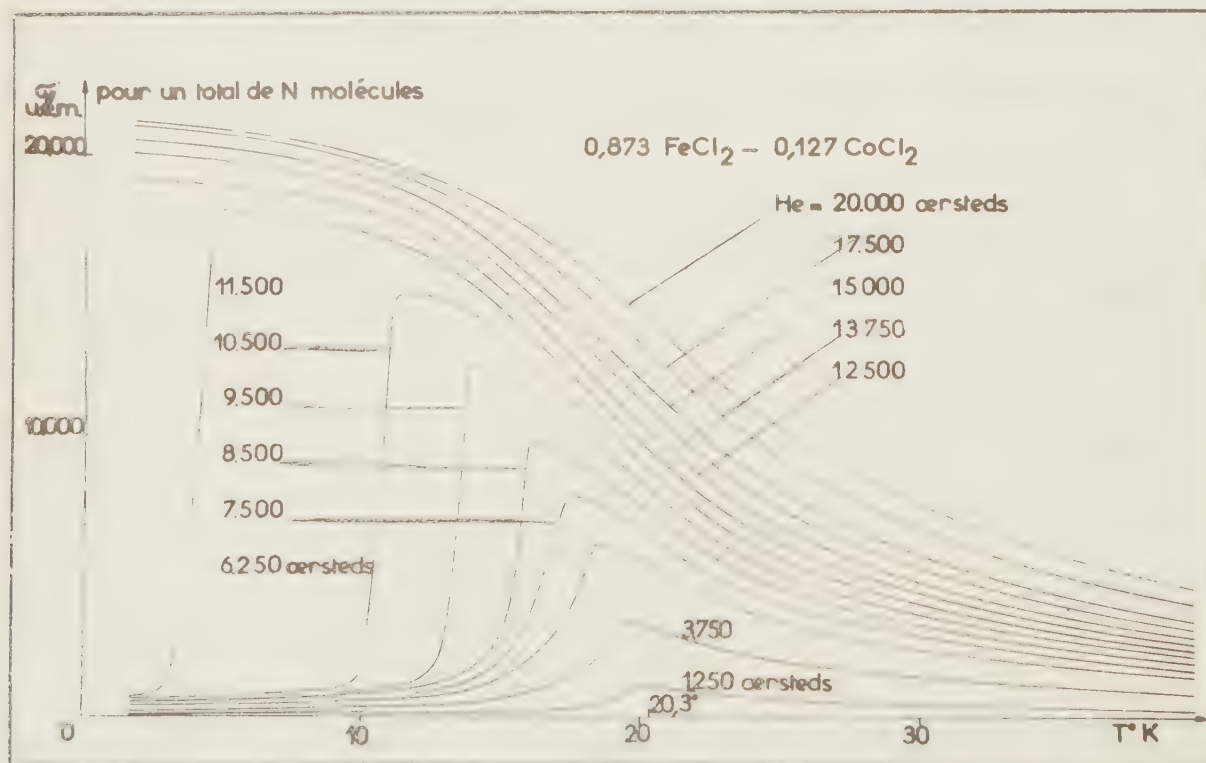


Fig. 36b - Variation thermique de l'aimantation suivant l'axe pour différentes valeurs du champ effectif H .

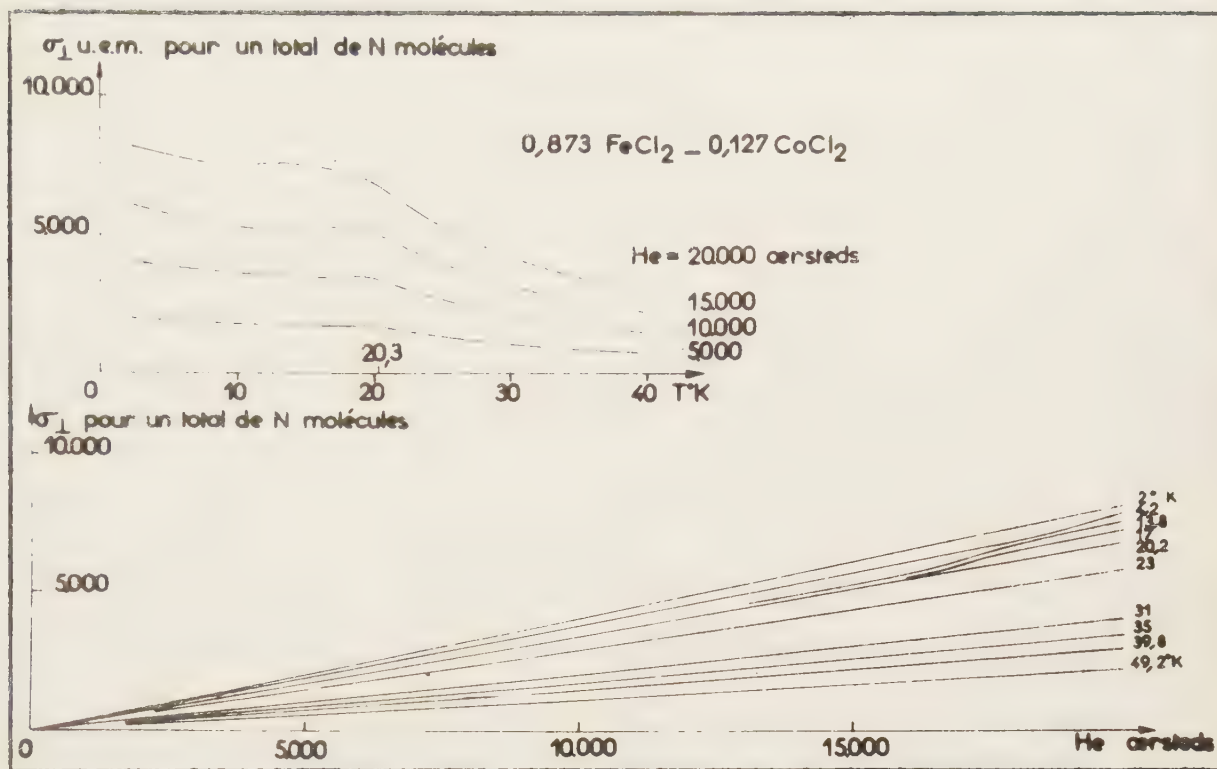


Fig.37a -Etude de l'aimantation normale à l'axe.

(Fig.36a), et l'hystérésis qui apparaît dans la transition antiferro-"ferro-magnétique" est d'autant plus accusée que la température est plus basse (Fig.35 a et b).

L'aimantation mesurée suivant l'axe à 1°,7 K. dans un champ magnétique effectif de 17.500 Oersteds, non corrigée de la contribution du chlorure de cobalt, correspond à un moment de l'ion ferreux égal à 4,32 magnétons de Bohr. (Fig.34b).

Etude de la solution solide $0,636 \text{ FeCl}_2 - 0,364 \text{ CoCl}_2$.

La solution solide $0,636 \text{ FeCl}_2 - 0,364 \text{ CoCl}_2$ est isotrope à 65° K . (Fig.38b). $\chi_{//}$ et $\chi_{\perp}$ passent par un maximum à $15^\circ,3 \text{ K}$. (Fig.39a); les courbes, qui représentent à diverses températures l'aimantation parallèle à l'axe en fonction du champ effectif (Fig.39b), montrent que la transition antiferro-"ferromagnétique" débute à $1^\circ,7 \text{ K}$. pour une valeur du champ beaucoup plus faible que dans le cas de la solution précédente : ce fait montre que les ions cobalteux n'interviennent pas dans cette transition pour laquelle on observe également de l'hystérésis à basse température (Fig.40a).

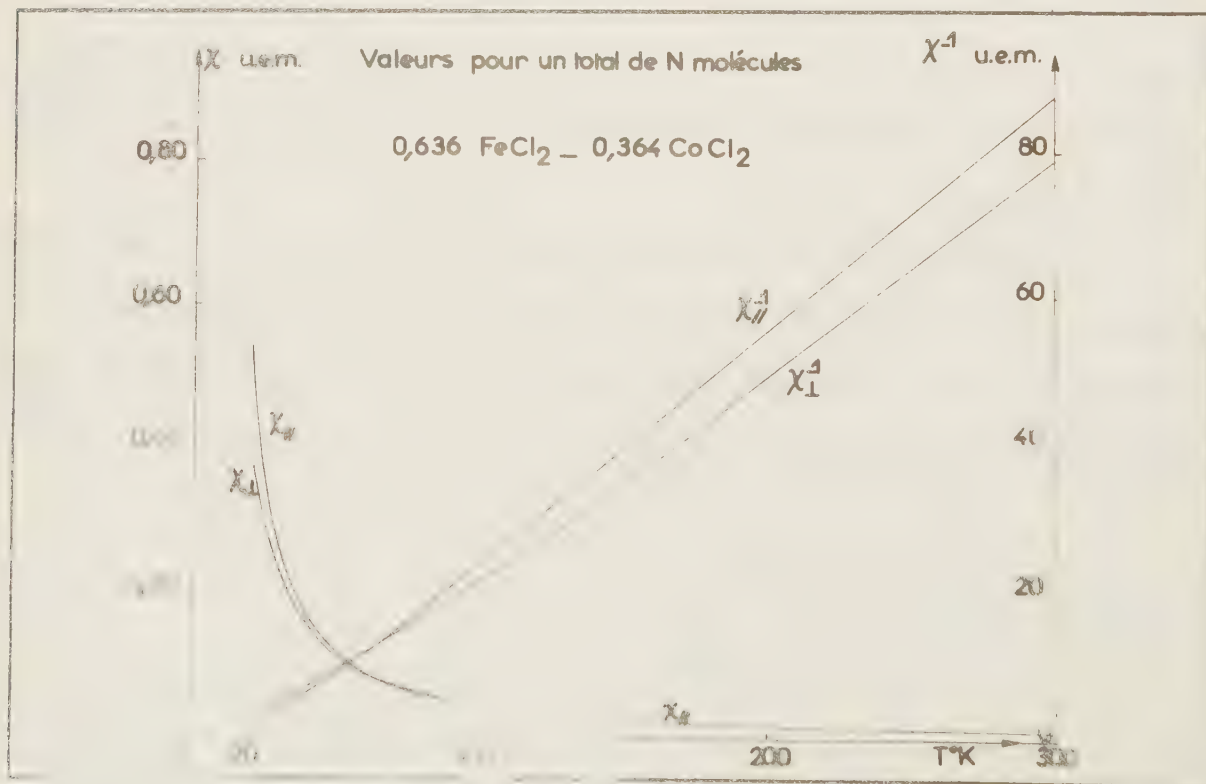


Figure.

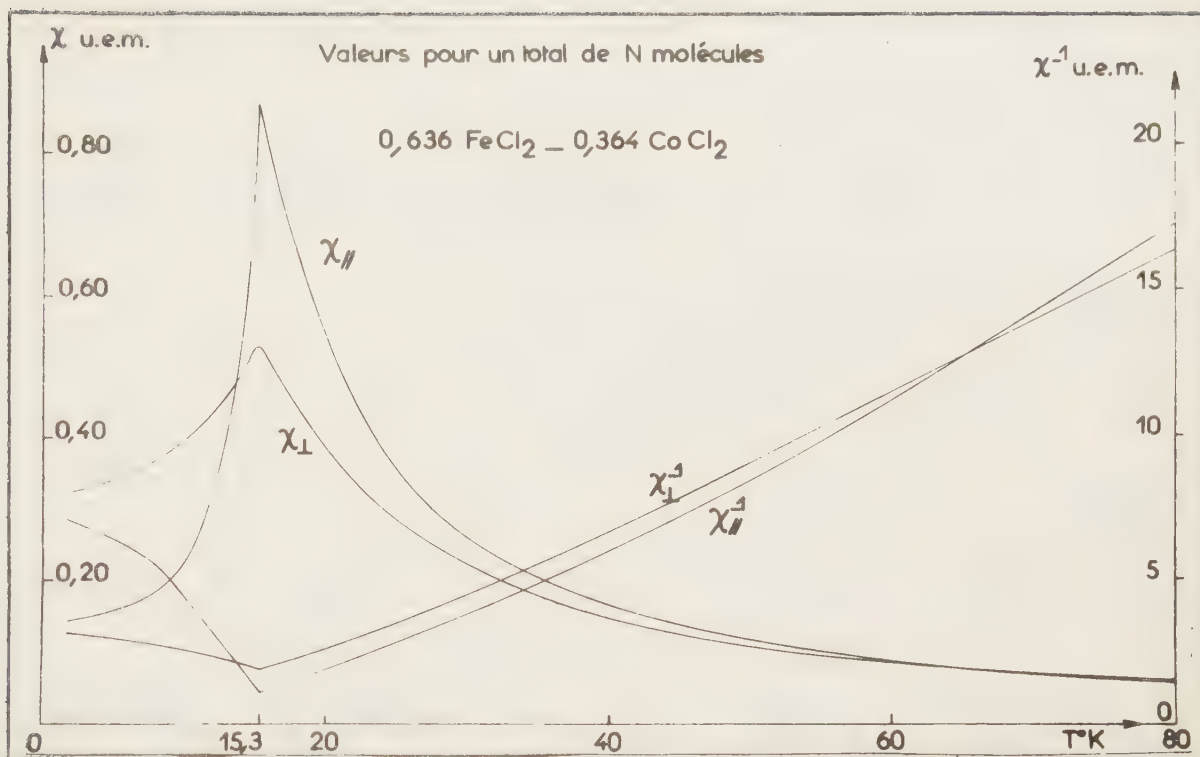


Fig.39a - Etude au voisinage du point de Néel : détermination en champ faible des susceptibilités magnétiques principales.

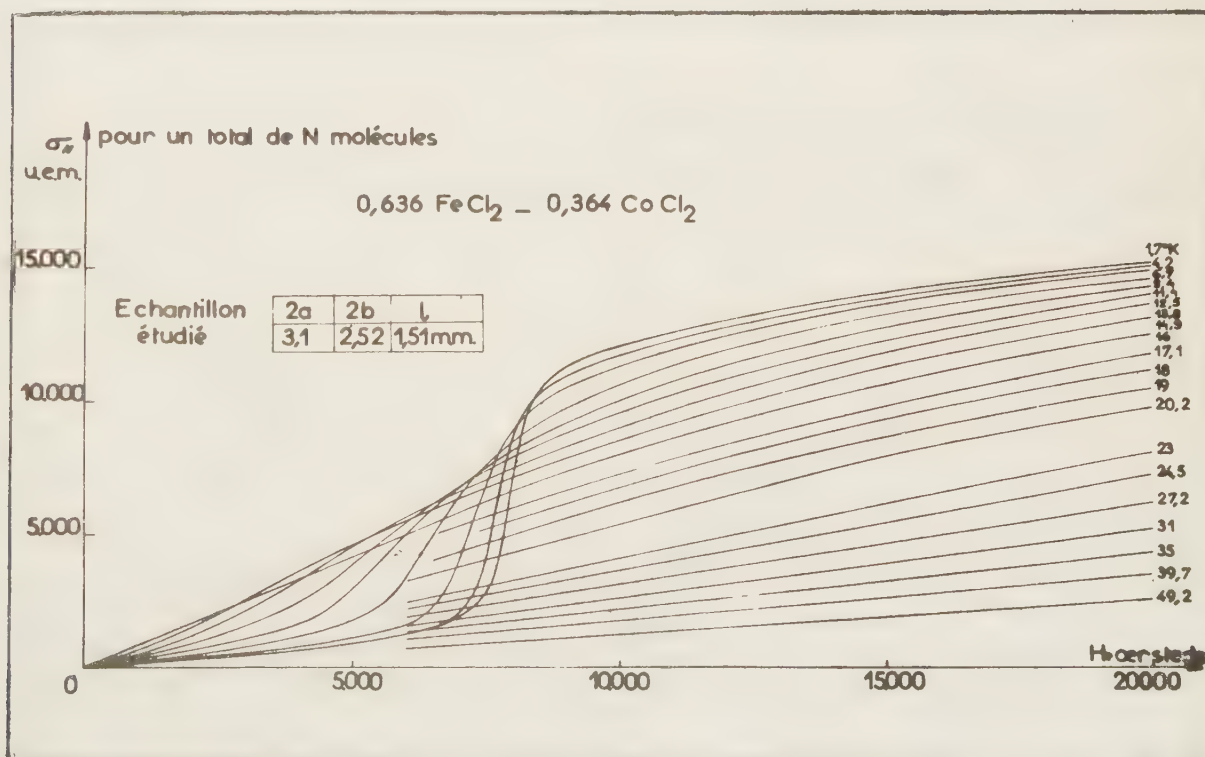


Fig.39b - Aimantation suivant l'axe à différentes températures en fonction du champ effectif H_e.

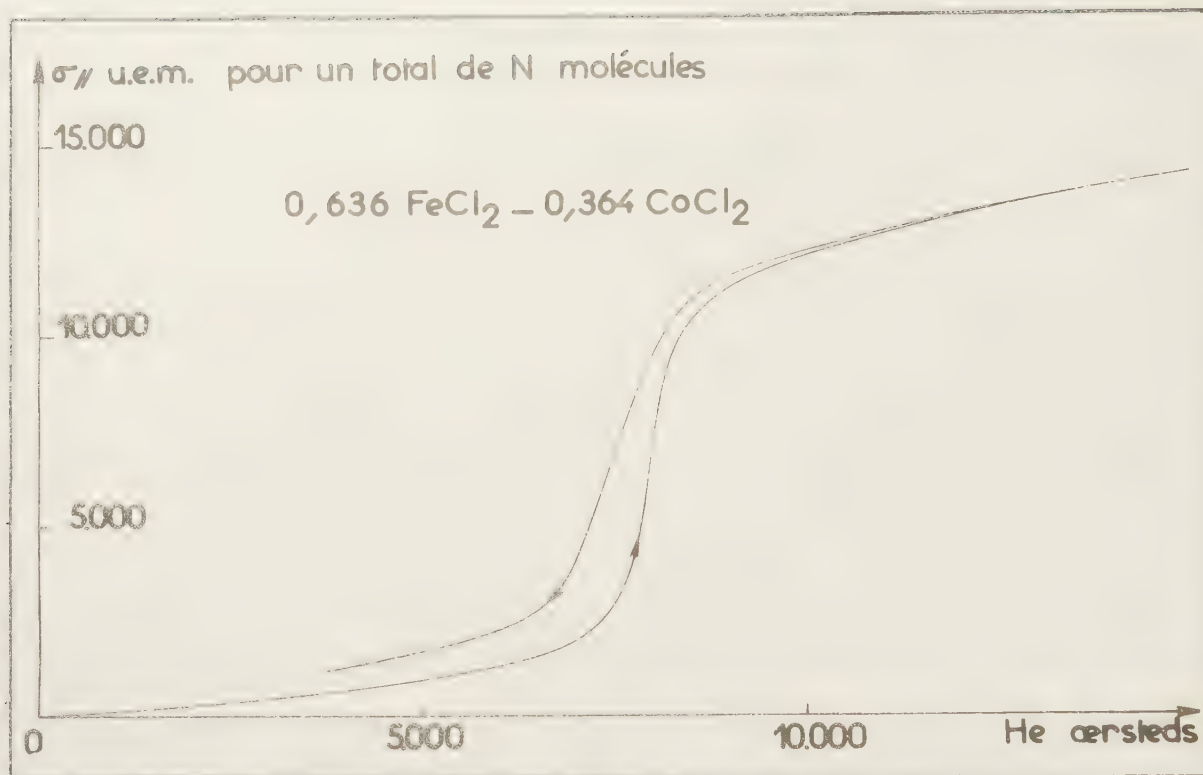


Fig.40a - Hystérésis à $4^\circ,2 \text{ K}$. suivant l'axe.

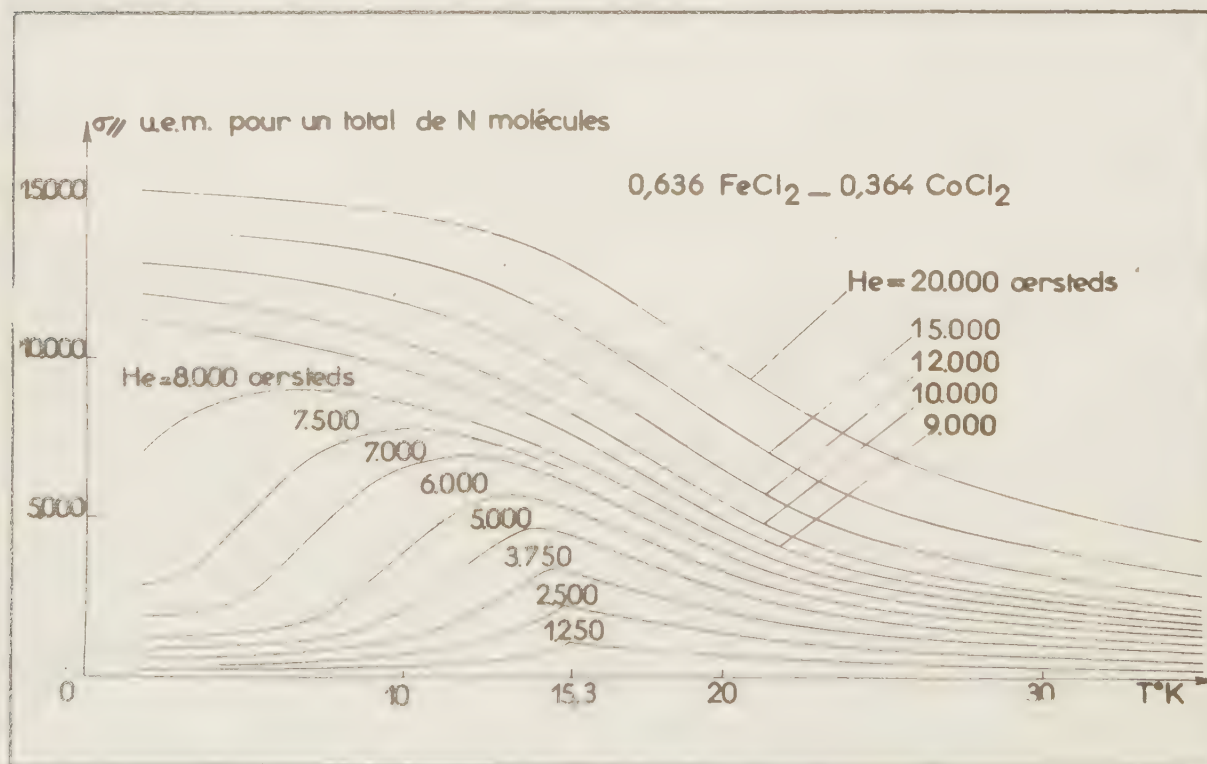


Fig.40b - Variation thermique de l'aimantation suivant l'axe pour différentes valeurs du champ effectif H_e .

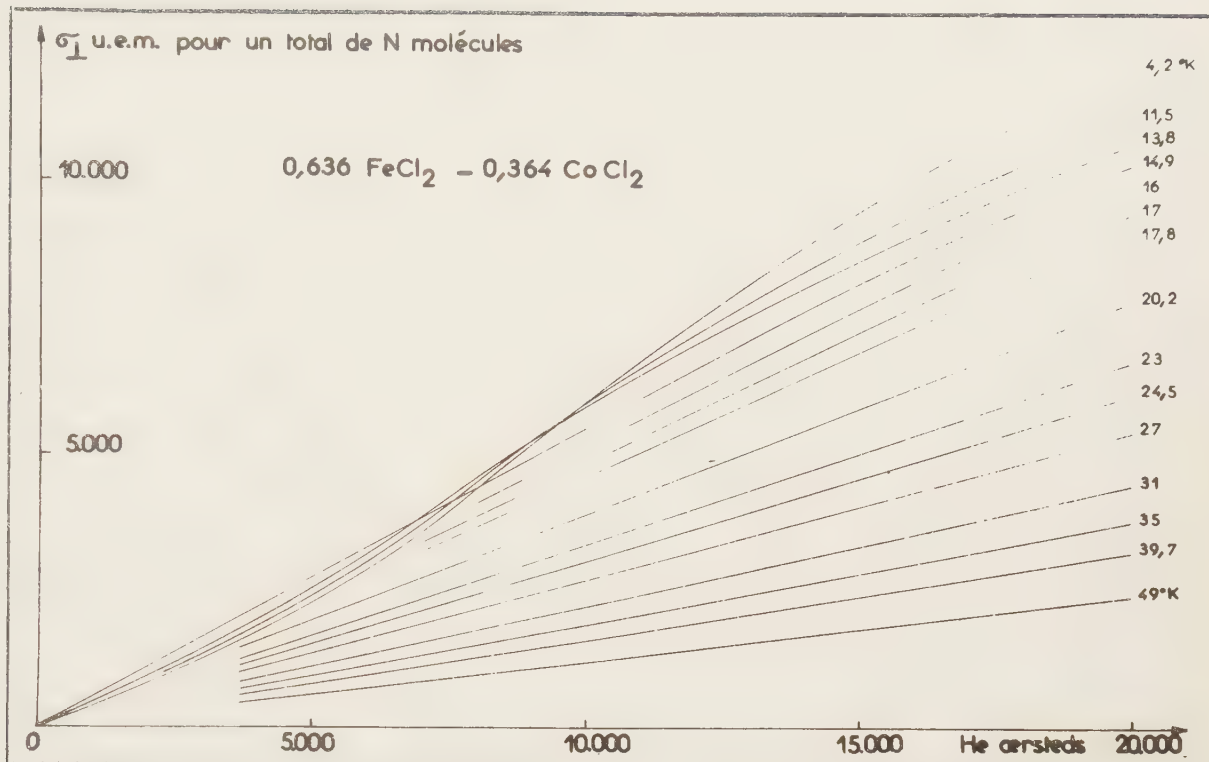


Fig.4Ia - Aimantation normale à l'axe à différentes températures en fonction du champ effectif H_e .

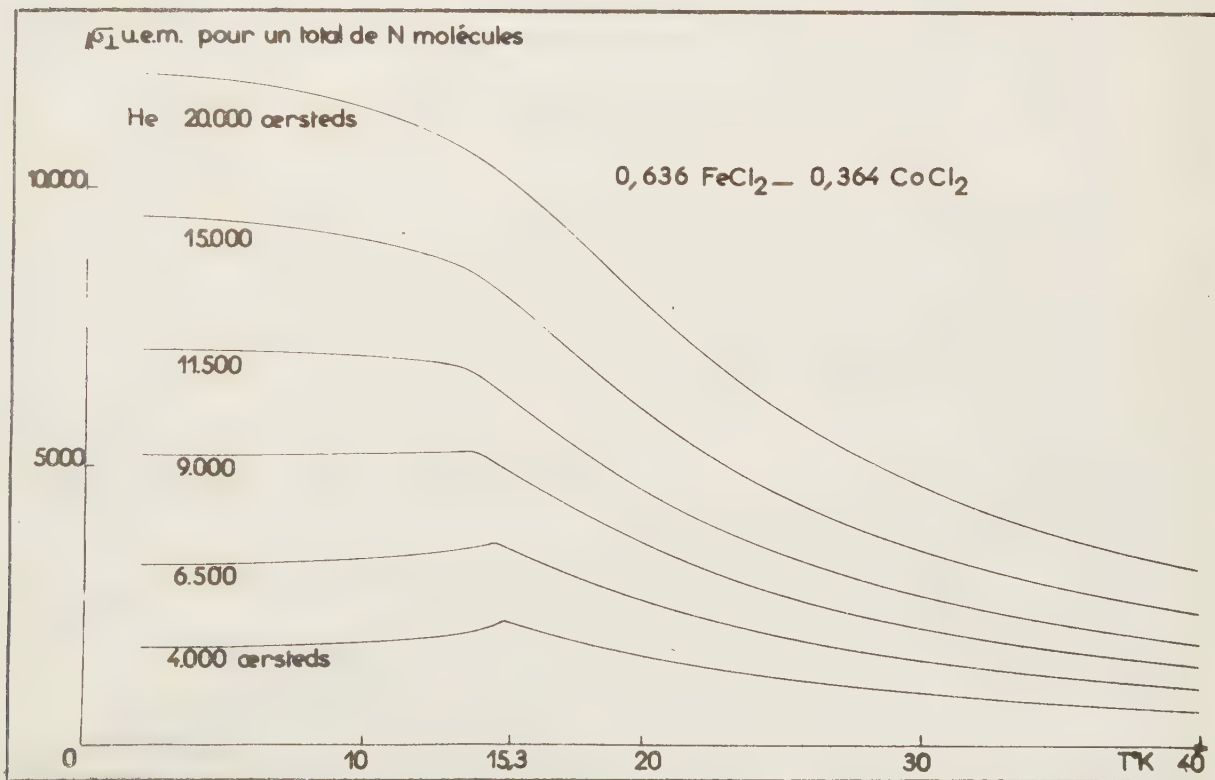


Fig.4Ib - Variation thermique de l'aimantation normale à l'axe pour différentes valeurs du champ effectif H_e .

Etude de la solution solide $0,466 \text{ FeCl}_2 - 0,534 \text{ CoCl}_2$.

Les susceptibilités initiales principales passent par un maximum à 11° K. suivant l'axe et à $17^\circ,4 \text{ K.}$ normalement à l'axe (Fig.43a).

Les courbes, qui représentent l'aimantation suivant l'axe en fonction du champ à différentes températures (Fig.43b), montrent qu'il ne se produit plus de transition antiferro-"ferromagnétique" ; celles, qui représentent l'aimantation normale à l'axe en fonction de la température pour diverses valeurs du champ (Fig.45a), montrent que l'aimantation devient sensiblement constante au-dessous d'une certaine température d'autant plus basse que le champ est plus élevé : ces résultats laissent supposer qu'il s'établit un ordre antiferromagnétique entre les ions cobalteux au-dessous de $17^\circ,4 \text{ K.}$.

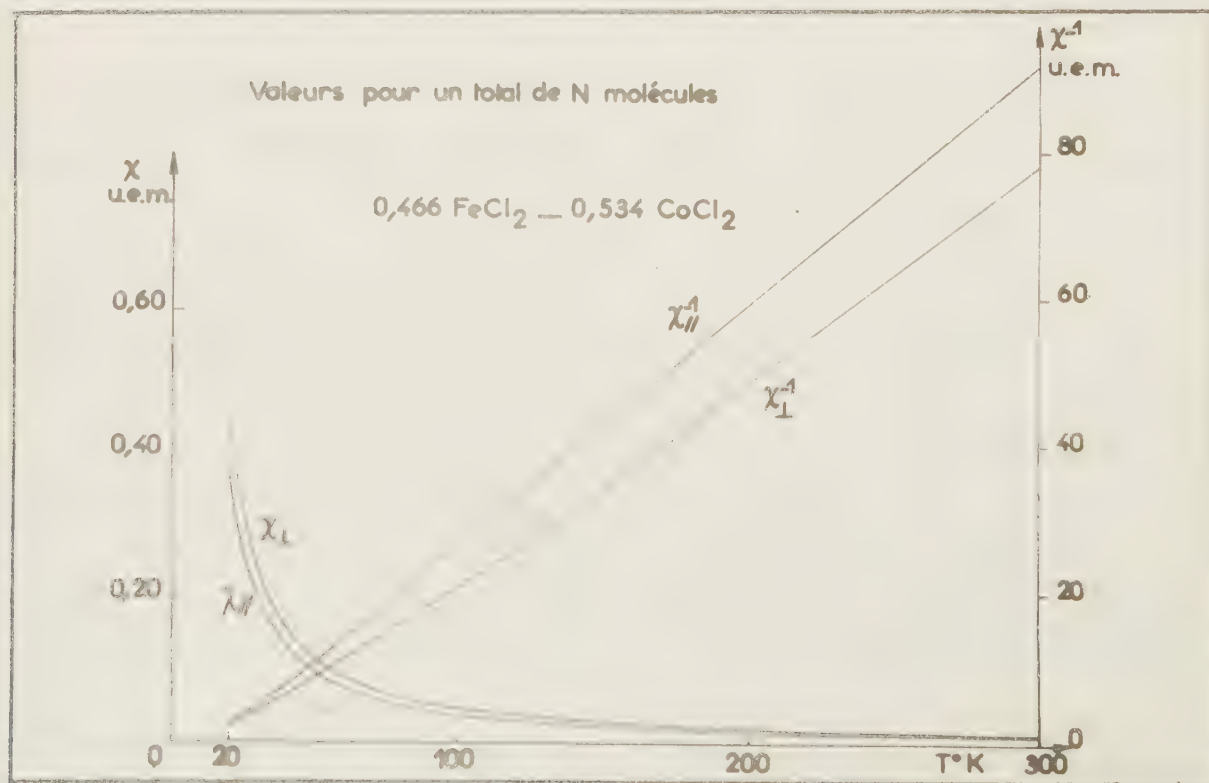


Fig.42b - Etude de la région paramagnétique.

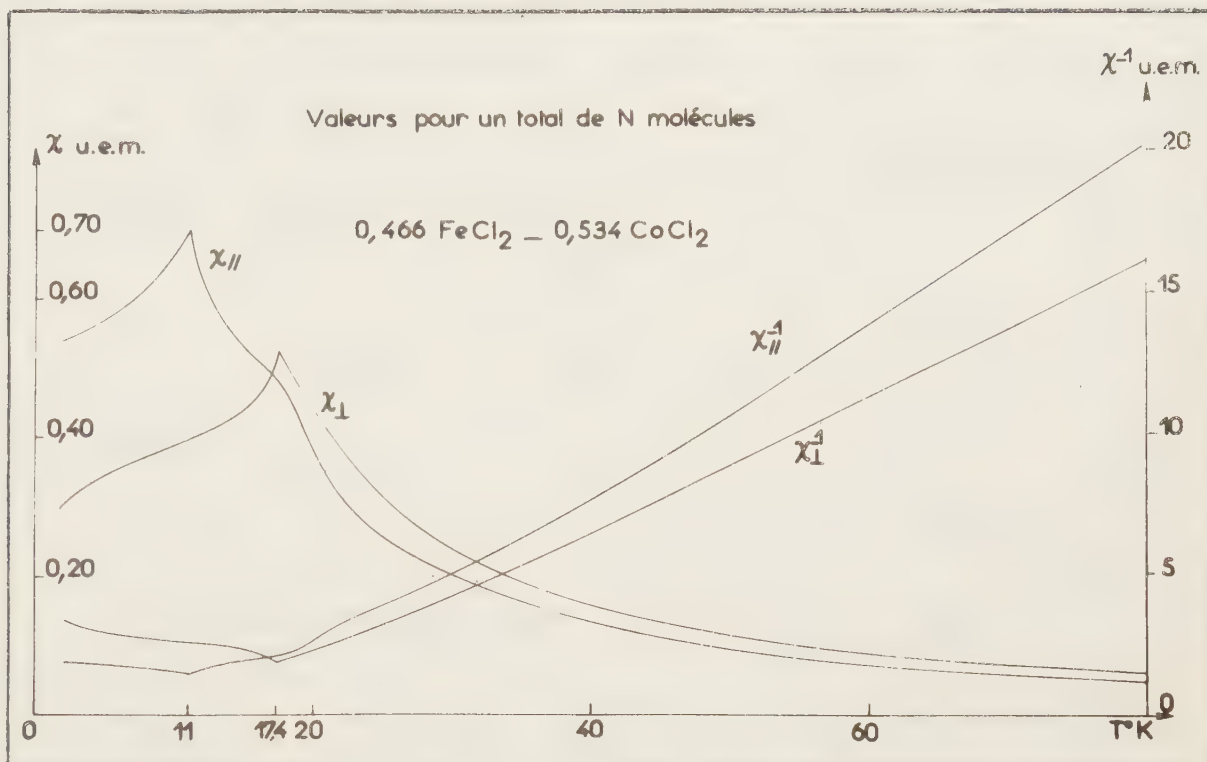


Fig.43a - Etude au voisinage du point de Néel : détermination en champ faible des susceptibilités magnétiques principales.

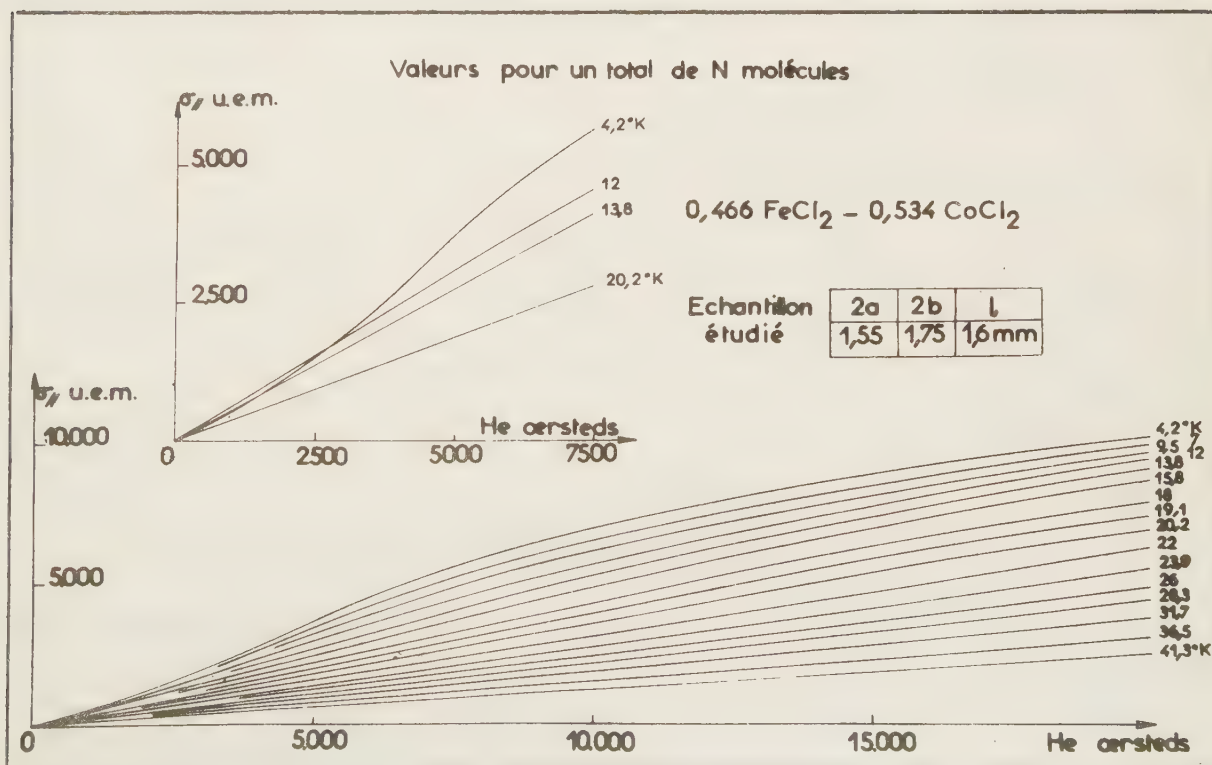


Fig.43b - Aimantation suivant l'axe à différentes températures en fonction du champ effectif H_e .

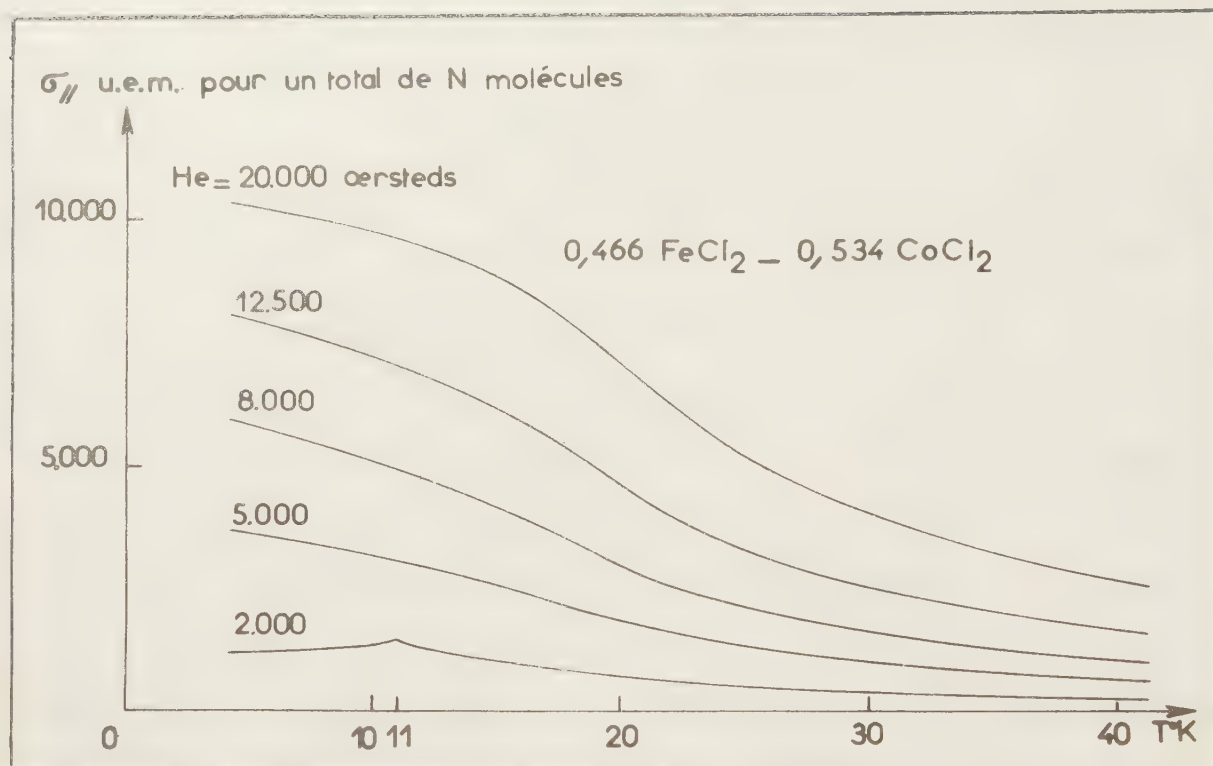


Fig.44a - Variation thermique de l'aimantation suivant l'axe pour différentes valeurs du champ effectif H_e .

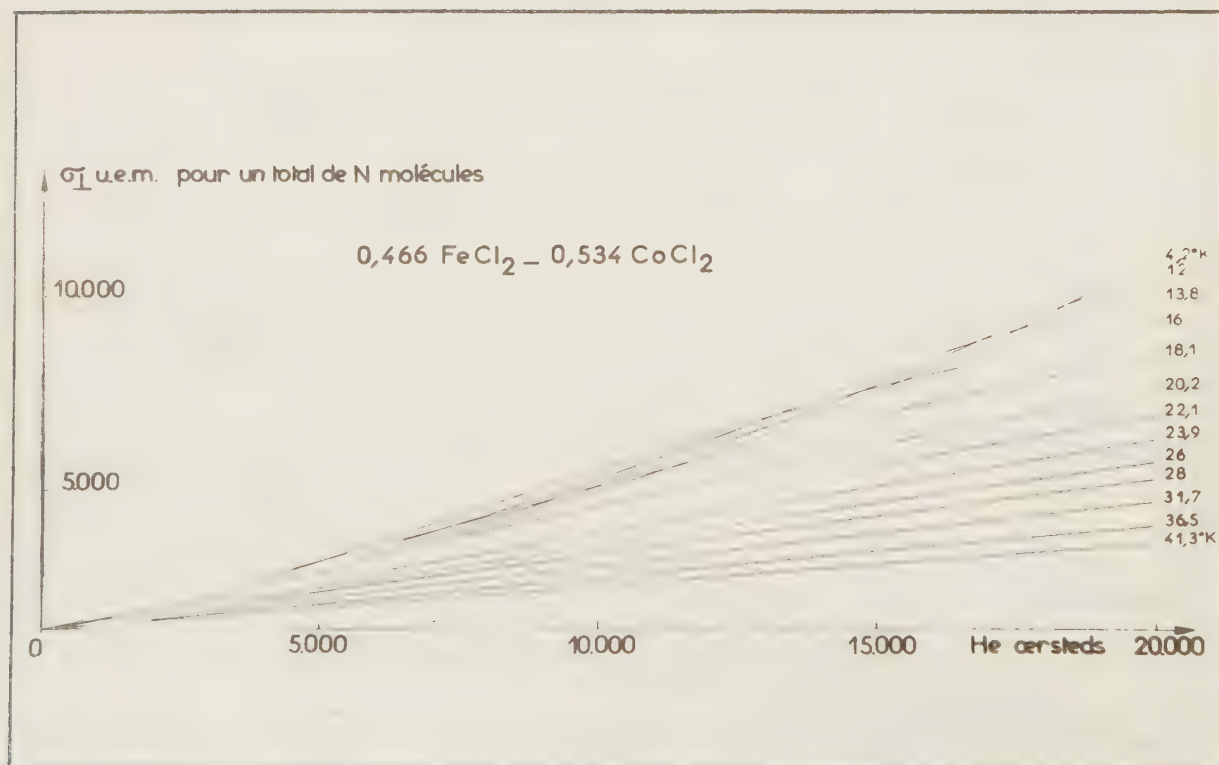


Fig.44b - Aimantation normale à l'axe à différentes températures en fonction du champ effectif H_e .

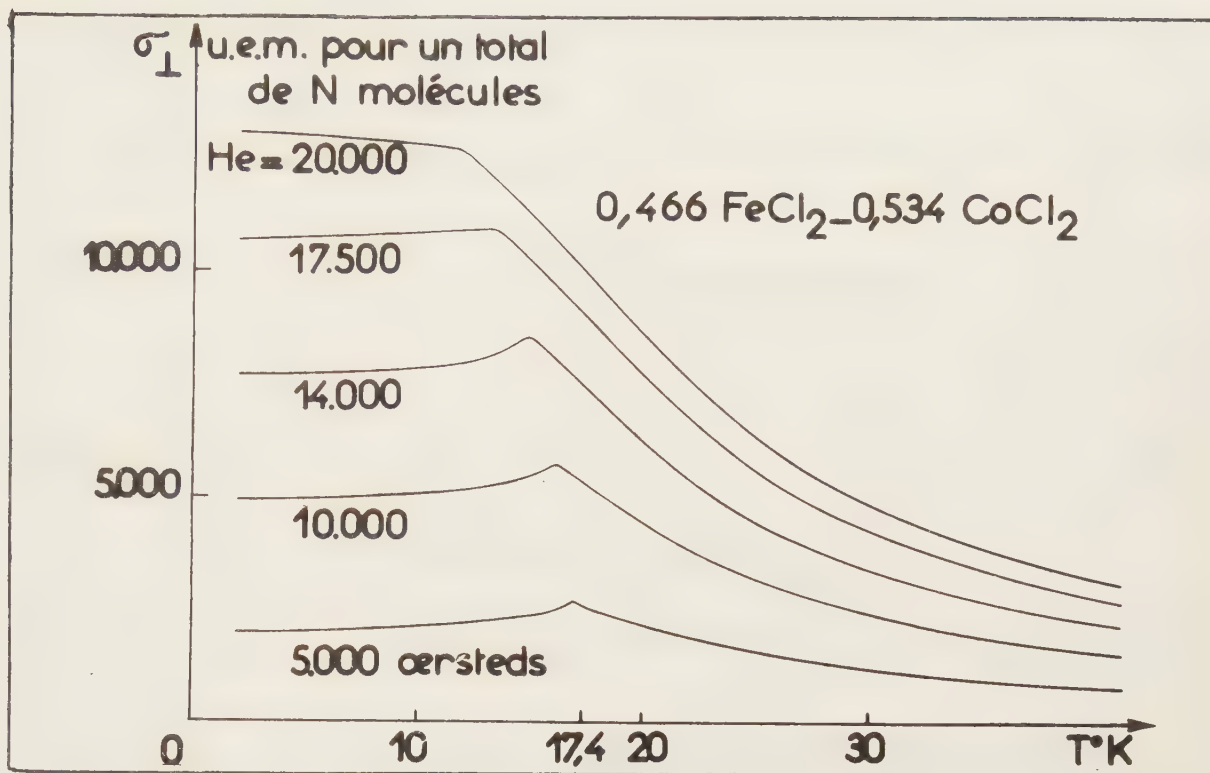


Fig.45a - Variation thermique de l'aimantation normale à l'axe pour différentes valeurs du champ effectif H_e .

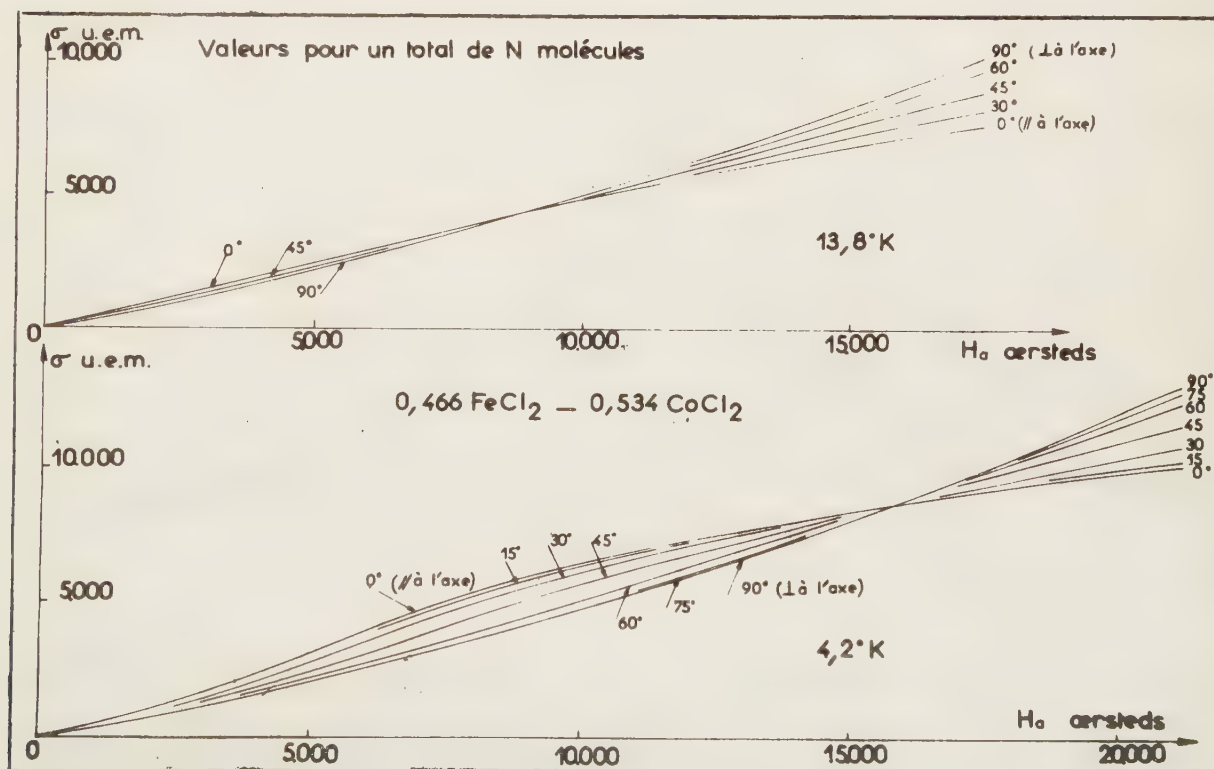


Fig.45b - Courbes d'aimantation à $13,8^\circ \text{ K}$. et à $4,2^\circ \text{ K}$. en fonction du champ appliqué H_a pour diverses orientations du cristal par rapport au champ.

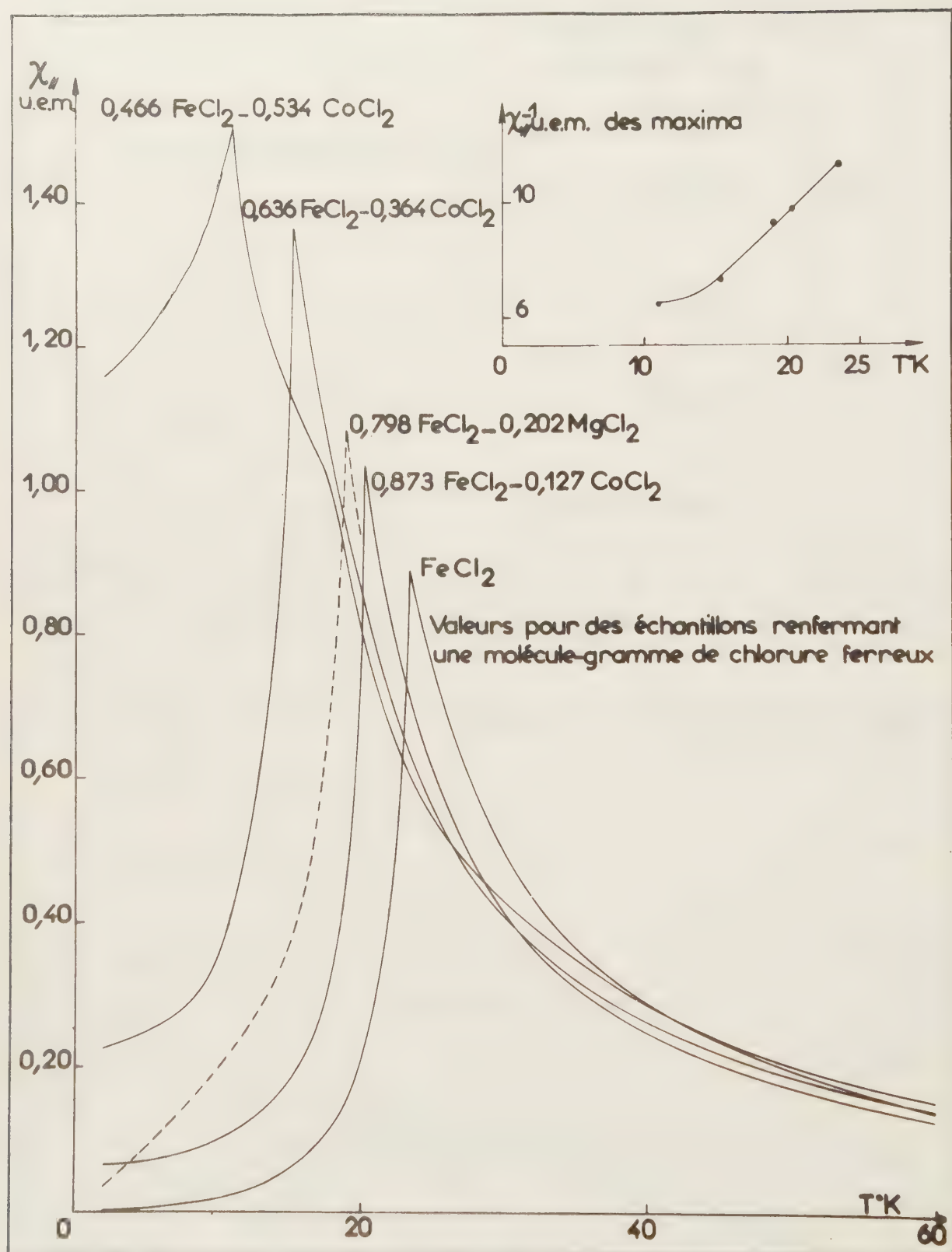


Fig.46 - Variations thermiques des susceptibilités initiales suivant l'axe des diverses solutions solides étudiées; la susceptibilité de chacune de ces solutions est rapportée à une masse de produit renfermant une molécule-gramme de chlorure ferreux.

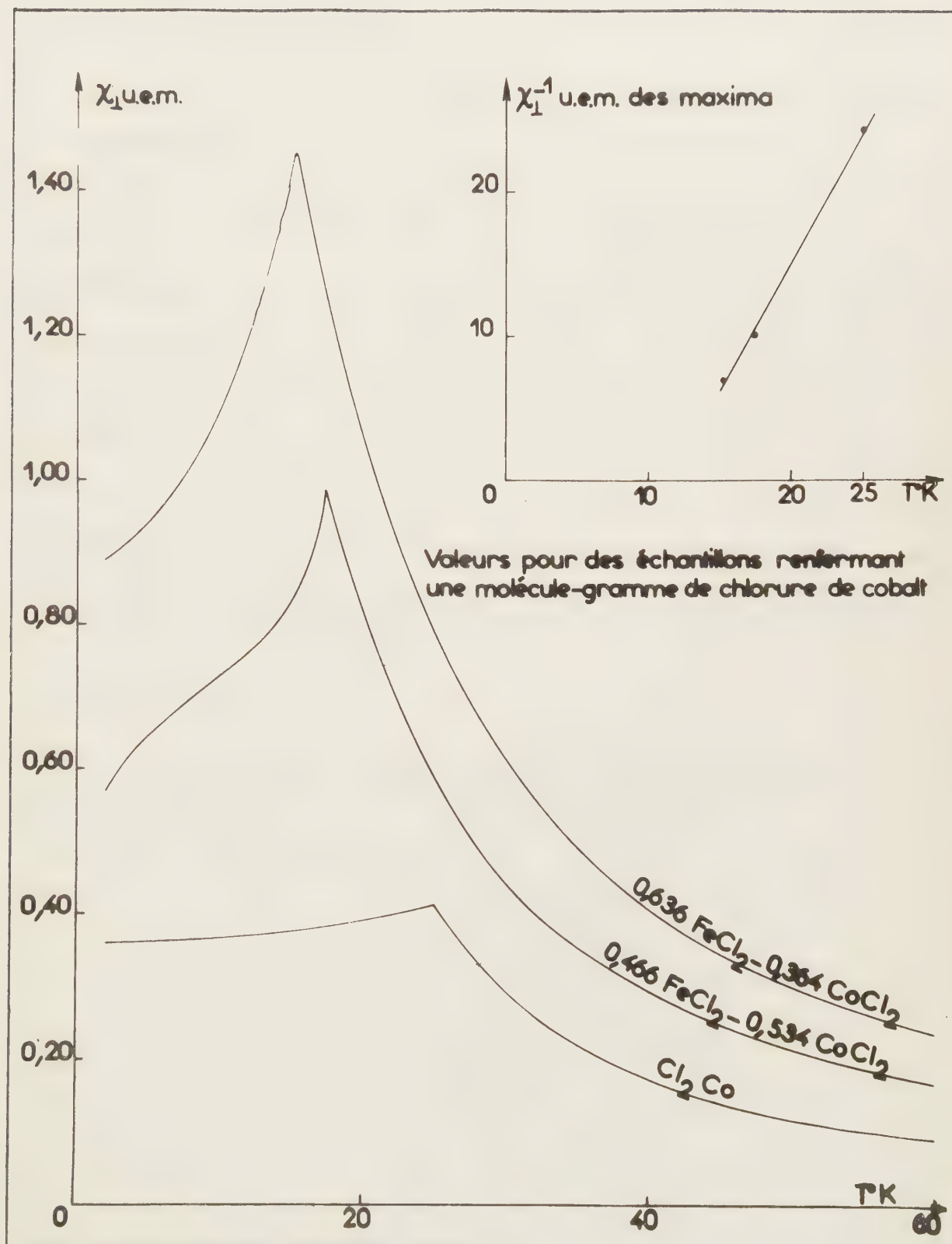


Fig.47. - Variations thermiques des susceptibilités initiales normales à l'axe des diverses solutions solides étudiées; la susceptibilité de chacune de ces solutions est rapportée à une masse de produit renfermant une molécule-gramme de chlorure de cobalt.

Etude du chlorure et du bromure chromiques.

Les cristaux de chlorure et de bromure chromiques sont formés par la superposition de couches normales à l'axe c du cristal, chaque couche comprenant un plan d'ions chromiques disposé entre deux plans d'anions (Fig.48b) (Réf.1). D'après Morassin et Narath (Réf.2), un changement de structure réversible, correspondant principalement à un changement dans la façon dont les couches sont empilées, se produit dans chacun de ces composés à une température respectivement égale à 240°K. et 420°K. : à haute température les halogènes forment un empilement compact pseudo-cubique à faces centrées et les cristaux sont monocliniques, tandis qu'à basse

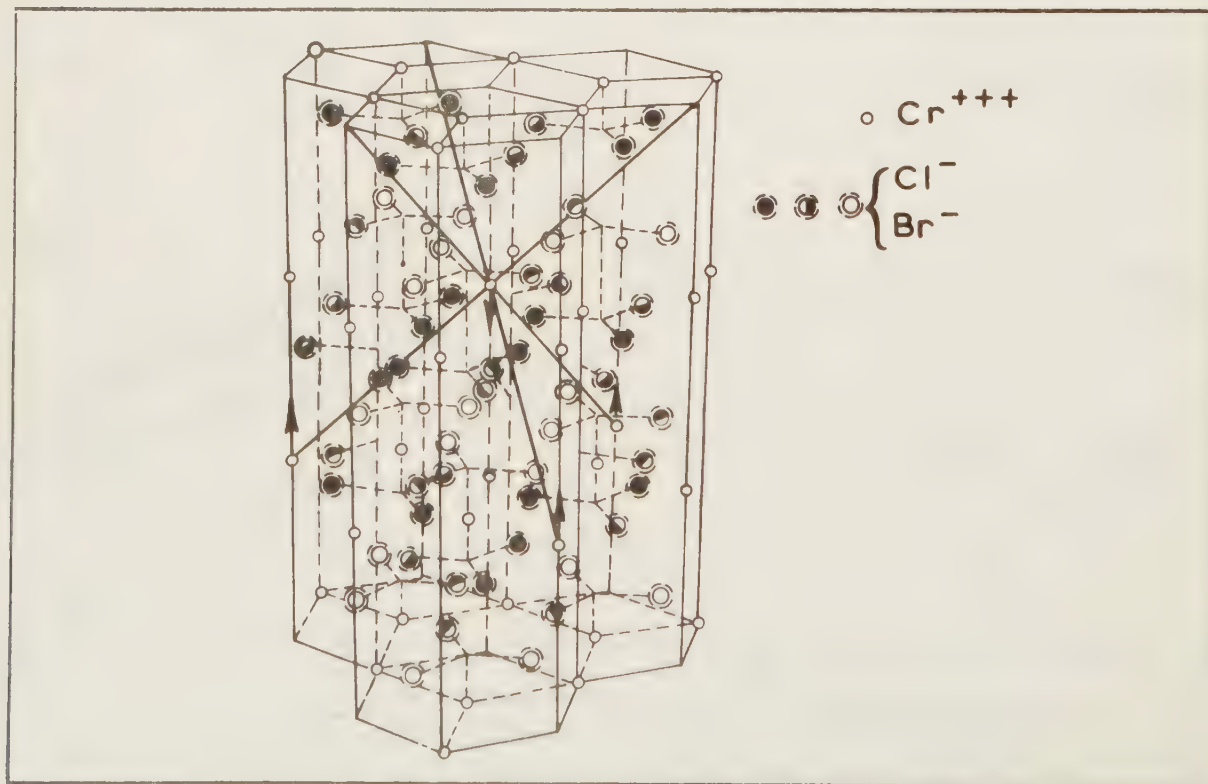


Fig.48b - Structure à basse température du chlorure et du bromure chromiques.

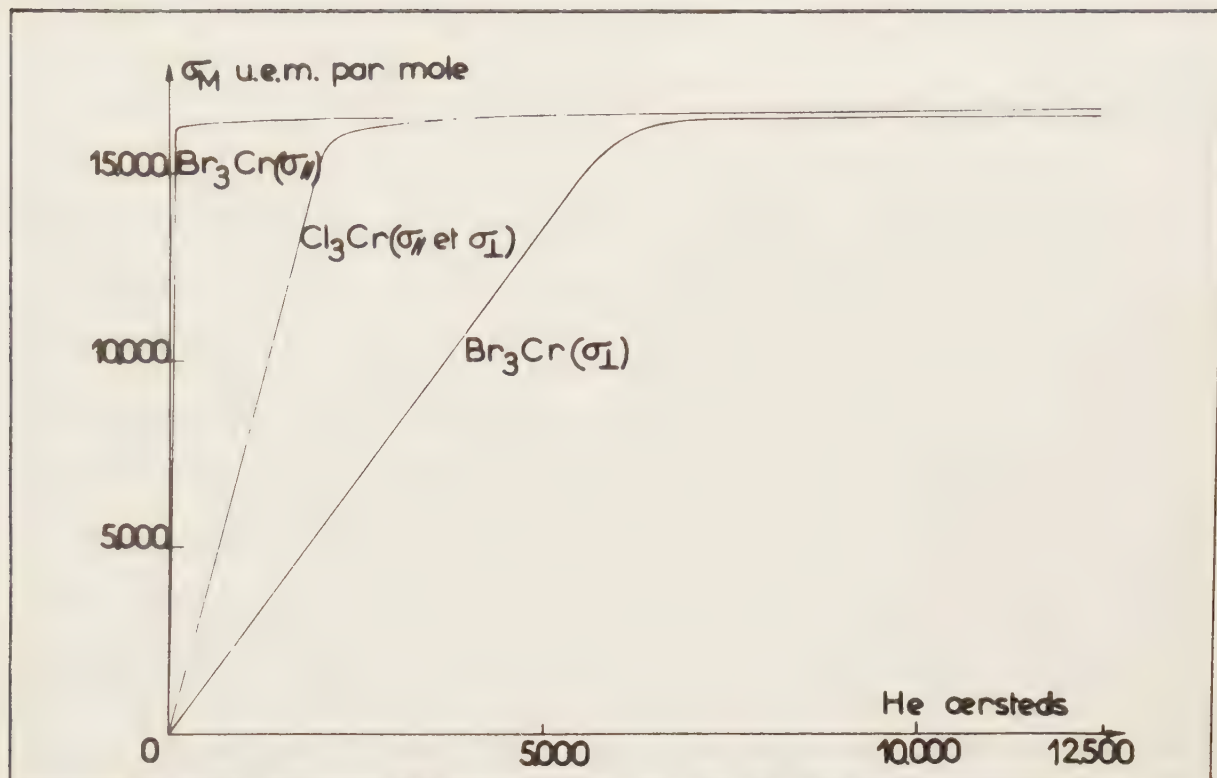


Fig.49a - Courbes d'aimantation à 2° K.

température les halogènes forment un empilement compact hexagonal et les cristaux sont rhomboédriques.

Etude du chlorure chromique.

Les spectres de diffraction neutronique obtenus par Cable, Wilkinson et Wollan (Réf.3), montrent, qu'à champ nul, et au-dessous de $T_N = 16^{\circ},8 \text{ K.}$, température d'anomalie de la chaleur spécifique (Réf.4), les moments magnétiques des ions chromiques d'une couche hexagonale donnée sont parallèles entre eux et antiparallèles à ceux des couches adjacentes; de plus ils sont normaux à l'axe c du cristal. Si l'on admet que les interactions négatives entre les plans d'ions chromiques successifs se font suivant le même mécanisme que celui adopté dans le cas du bromure ferreux, chaque ion chromique d'un plan donné ne se trouve relié antiferromagnétiquement qu'à trois ions

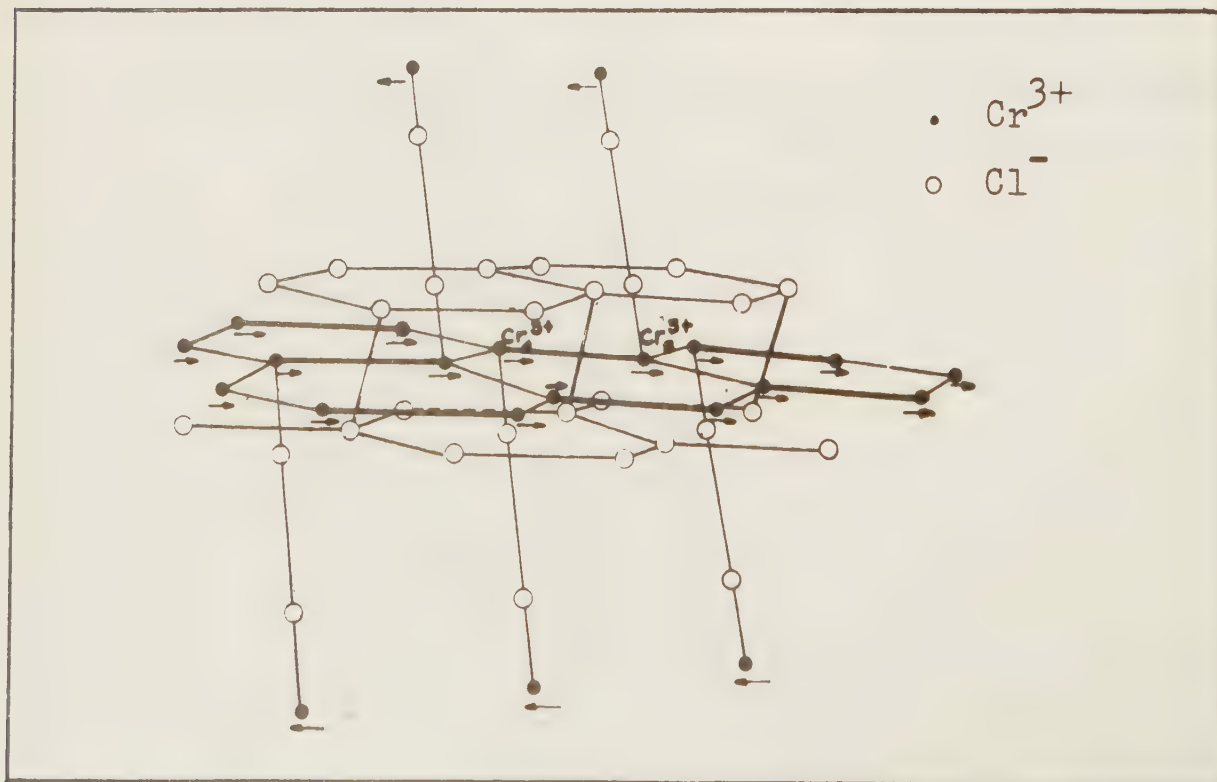


Fig.50b -l'apparition au-dessous de T_N d'un ordre antiferromagnétique dans le cristal correspond à la formation de chaînes brisées.....

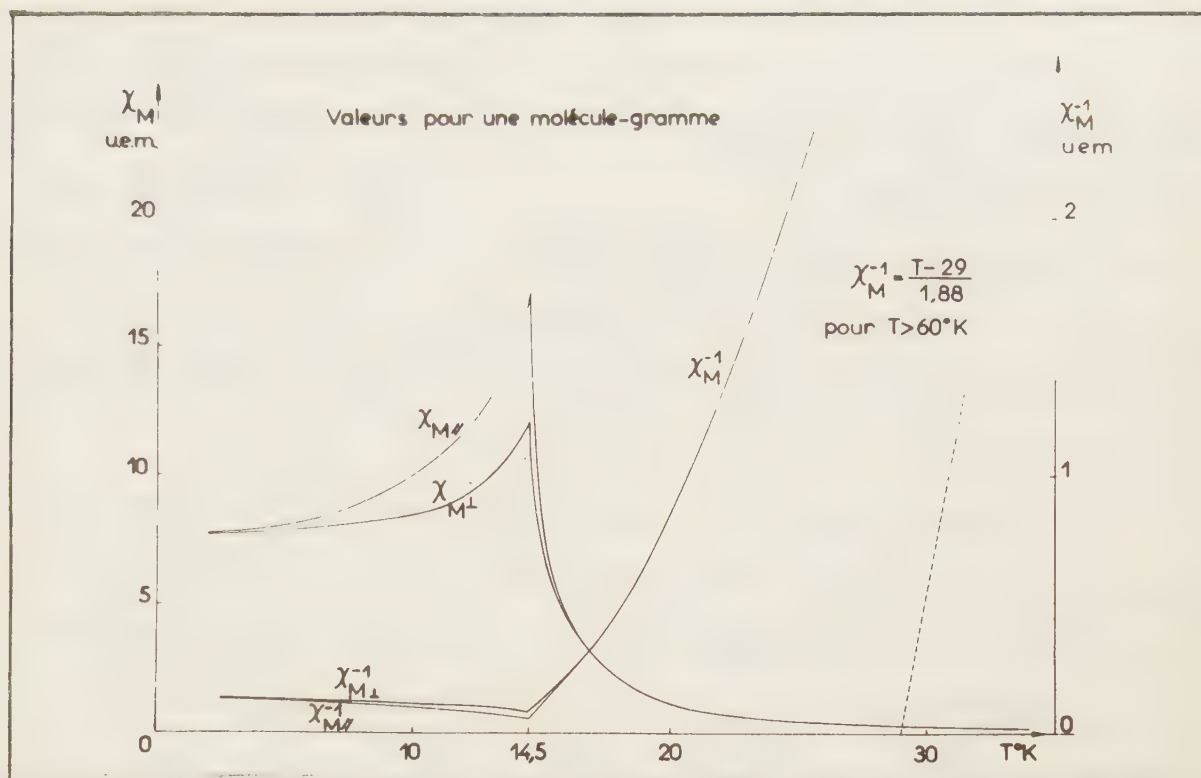


Fig.51a - Susceptibilités magnétiques initiales.

chromiques appartenant tous à l'un des plans adjacents (Fig.48b), la liaison s'effectuant par l'intermédiaire de deux anions chlores situés sensiblement sur la droite joignant les deux ions chromiques considérés : le réseau des cations ne peut être subdivisé en sous-réseaux antiferromagnétiques; on peut envisager que l'apparition au-dessous de T_N d'un ordre antiferromagnétique dans le cristal correspond à la formation de chaînes brisées, telles que celles représentées sur la figure (50b), toutes parallèles entre elles et qui ne sont coordonnées que grâce aux interactions positives entre les ions chromiques d'un même plan; l'interaction antiferromagnétique entre les couches est faible et elle est passée inaperçue aux divers auteurs ayant déjà effectué des mesures magnétiques (Réf.5); néanmoins son existence peut être mise en évidence par une étude détaillée des propriétés magnétiques.

Les mesures ont été effectuées sur des monocristaux taillés sous forme de parallélépipèdes rectangles dont la hauteur h parallèle à l'axe du cristal a été prise égale à 1 ou 3 mm. et dont la base carrée avait 3 mm. de côté; comme dans le cas du chlorure ferreux le champ démagnétisant a été calculé par la formule indiquée par J. Becquerel et ses collaborateurs : son utilisation conduit à des aimantations identiques pour un champ effectif H_e donné.

Le chlorure chromique est magnétiquement isotrope au - dessus de 17° K. et, pour des températures supérieures à 60° K. , la susceptibilité molaire suit une loi de Curie-Weiss $X_M = 1,88/(T - 29)$ avec une constante de Curie répondant à un $J = S = 3/2$. Le coefficient angulaire de la tangente à l'origine aux courbes d'aimantations isothermes passe, dans

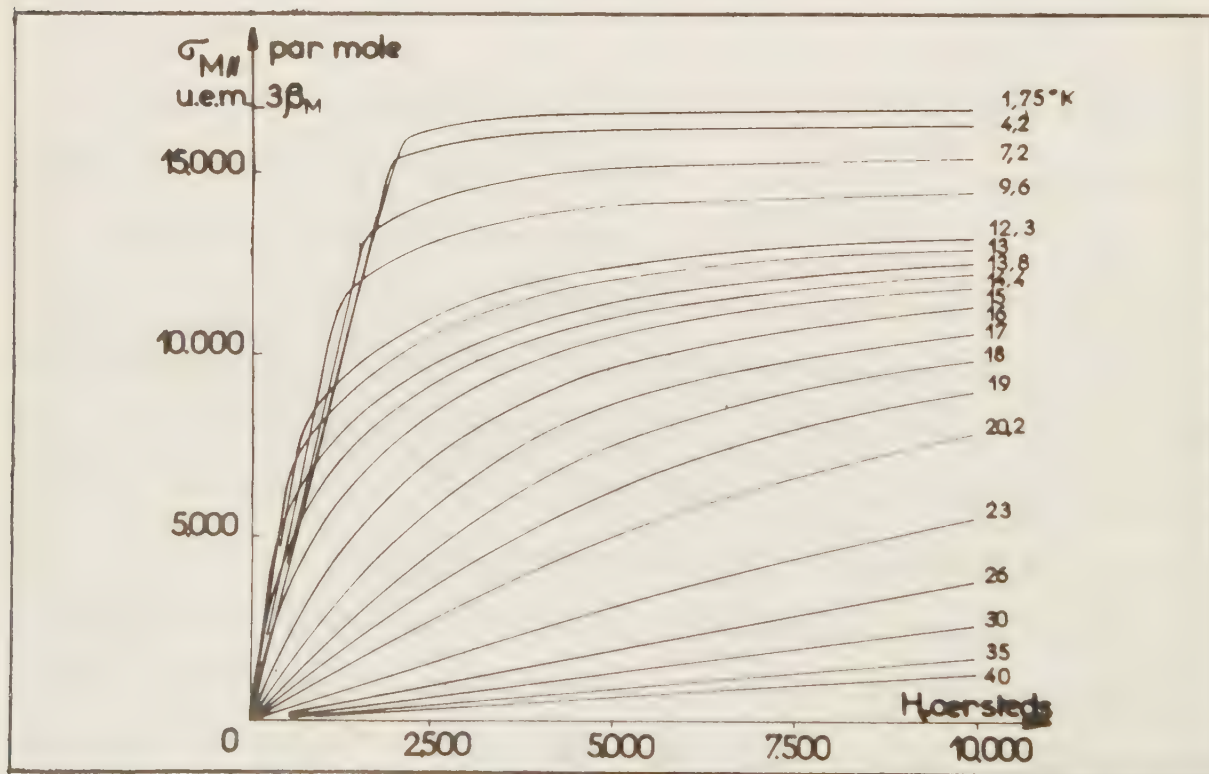


Fig.52b - Aimantation suivant l'axe à différentes températures en fonction du champ effectif H_e .

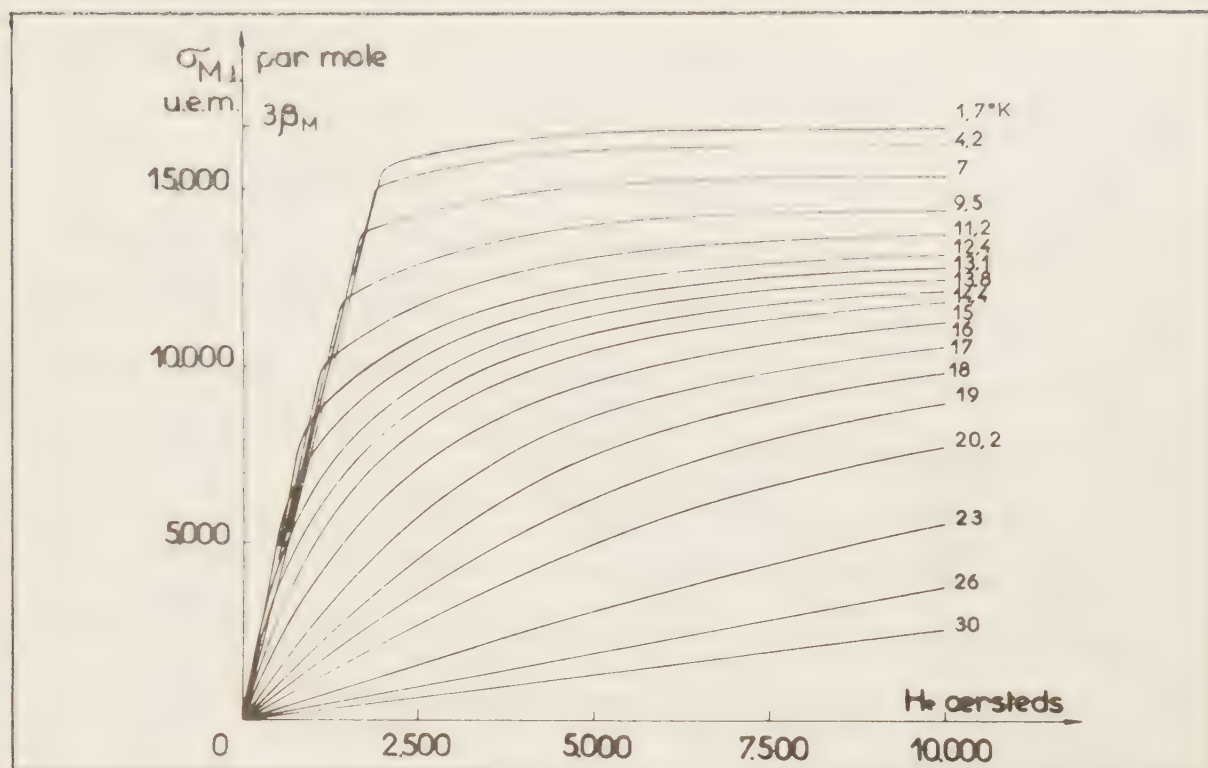


Fig.53a - Aimantation normale à l'axe à différentes températures en fonction du champ effectif H_e .

chacune des directions principales, par un maximum à la température de $T_N = 14,5$ K. (Fig.51a) : ces maxima caractérisent l'apparition de l'ordre antiferromagnétique dans le cristal et leur position relative semble indiquer l'existence d'une anisotropie de signe contraire dans les forces d'échange positif et négatif, les forces d'échange négatif tendant à placer les moments perpendiculairement à l'axe. A 2° K. les susceptibilités principales ont la même valeur : elle est égale à 7,7 u.e.m. par mole, différant quelque peu de celle indiquée par Narath et Davis (9,9 u.e.m. par mole) (Réf.6).

Aux températures de l'hélium liquide les aimantations demeurent proportionnelles au champ jusqu'au voisinage de la saturation (Fig.52b-53a), et aucun phénomène d'hystérésis n'est observé; à 1,7 K., la valeur de l'aimantation molaire atteinte dans un champ de 10.000 Oersteds est égale à 16.650

u.e.m. : elle est très proche de celle correspondant à un blocage complet des moments orbitaux (16.760 u.e.m.). A cette température, chaque plan d'ions chromiques est aimanté presque à saturation; lorsqu'on établit un champ, les moments de deux plans consécutifs, antiparallèles l'un à l'autre et normaux à l'axe c du cristal, se placent tout d'abord, s'ils ne le sont déjà, normalement au champ, puis ils font avec le champ des angles égaux, d'autant plus petits que le champ est plus intense et qui finissent par devenir nuls. Ce mécanisme d'aimantation a été vérifié par Cable et ses collaborateurs en mesurant en fonction du champ appliqué l'intensité d'une raie produite par la surstructure antiferromagnétique: cette raie disparaît quand le champ effectif atteint une valeur telle que la saturation est atteinte.

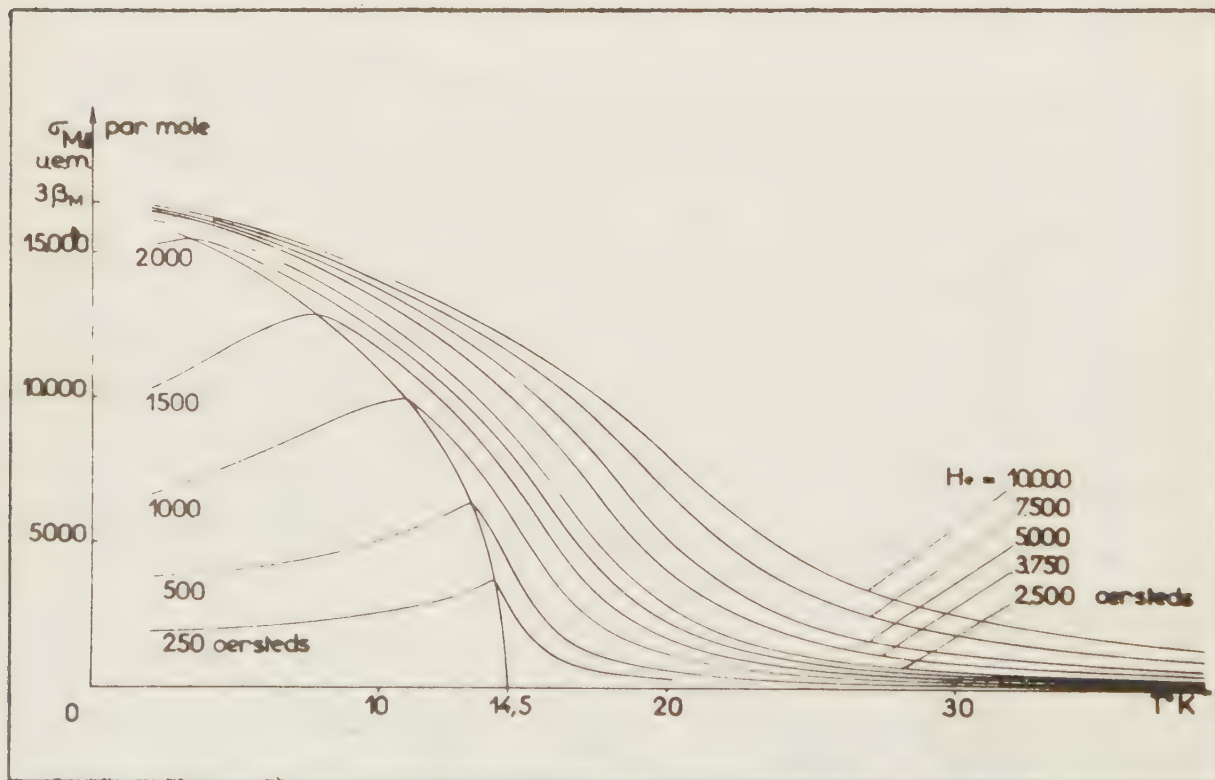


Fig.54b - Variation thermique de l'aimantation suivant l'axe pour différentes valeurs du champ effectif H_e .

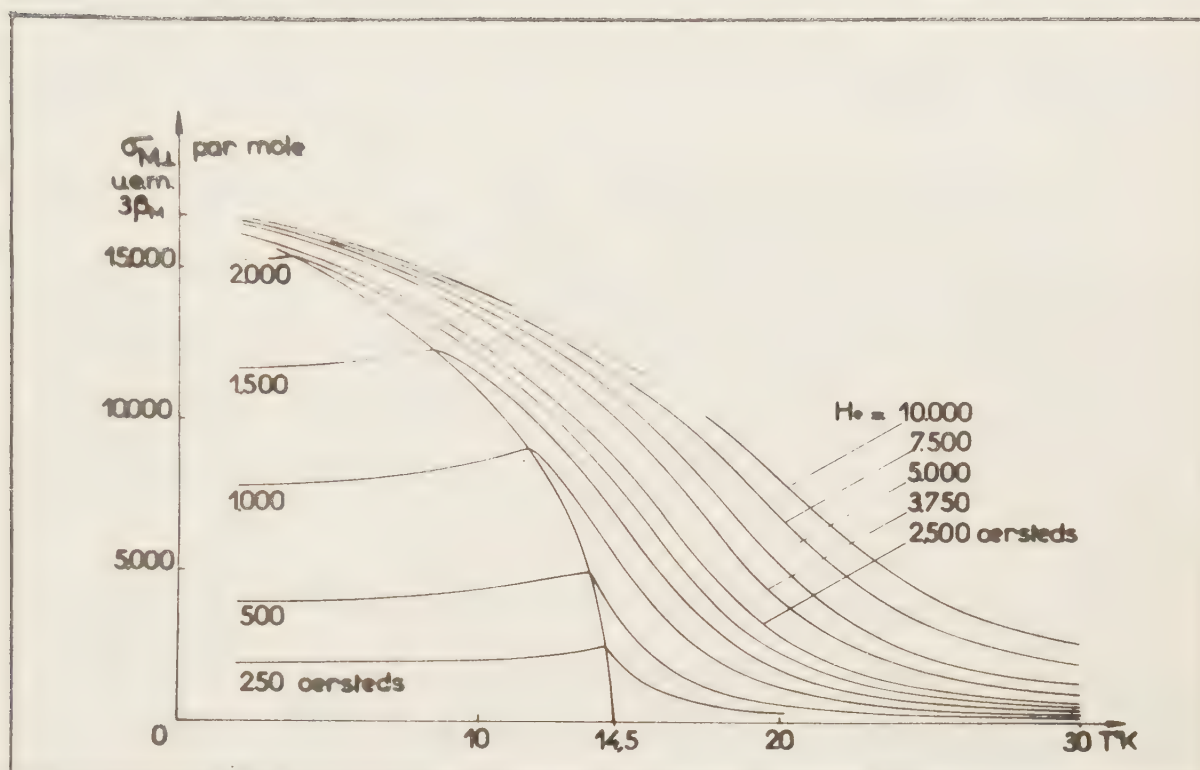


Fig.55a - Variation thermique de l'aimantation normale à l'axe pour différentes valeurs du champ effectif H_e .

Etude du bromure chromique.

L'interprétation des résultats obtenus dans le cas du bromure chromique s'avère beaucoup plus délicate, car d'une part l'étude de la variation thermique de la chaleur spécifique du composé n'a pas encore été effectuée, et d'autre part l'étude du spectre de diffraction neutronique qui n'a été faite que sur une poudre (Réf.7) demanderait à être reprise sur un monocristal.

Dans un travail publié en 1960 (Réf.8), Ichiro Tsubokawa affirme que le bromure chromique devient ferromagnétique à la température de 37° K. bien qu'il n'indique pas que ce composé présente de l'hystérésis et un

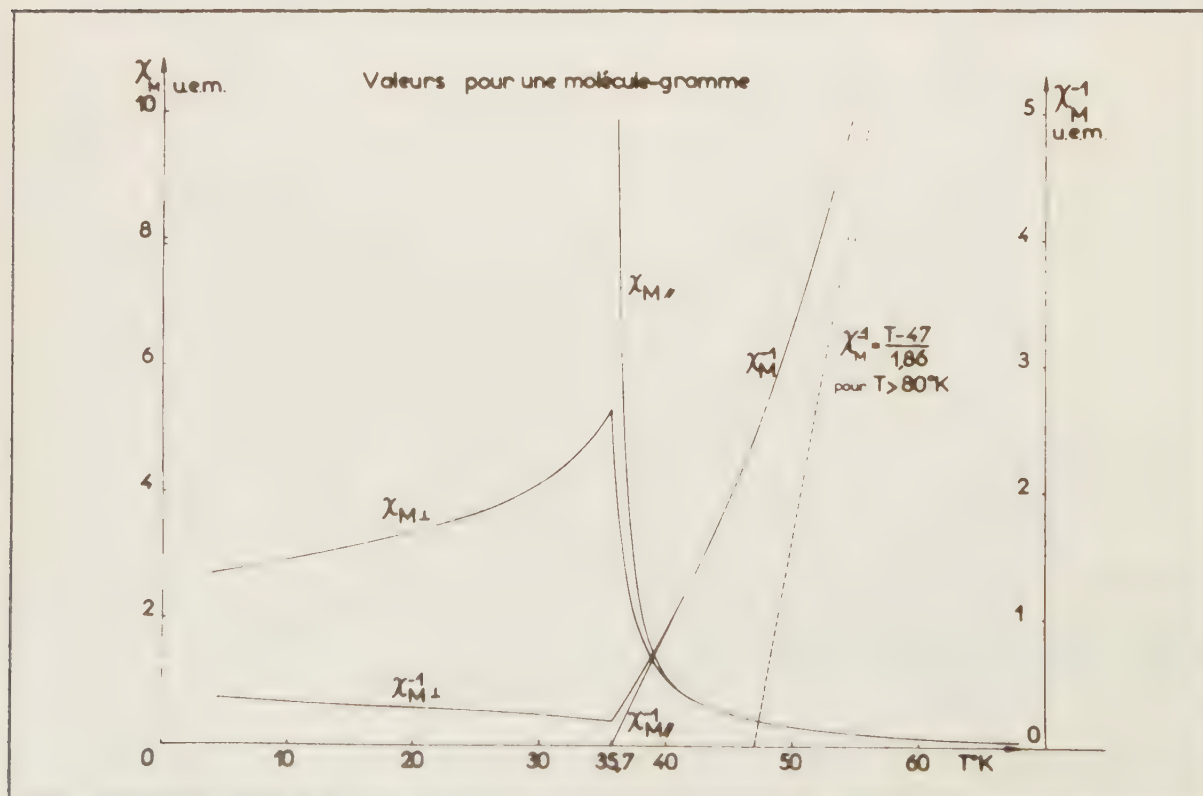


Fig.56b - Susceptibilités magnétiques initiales.

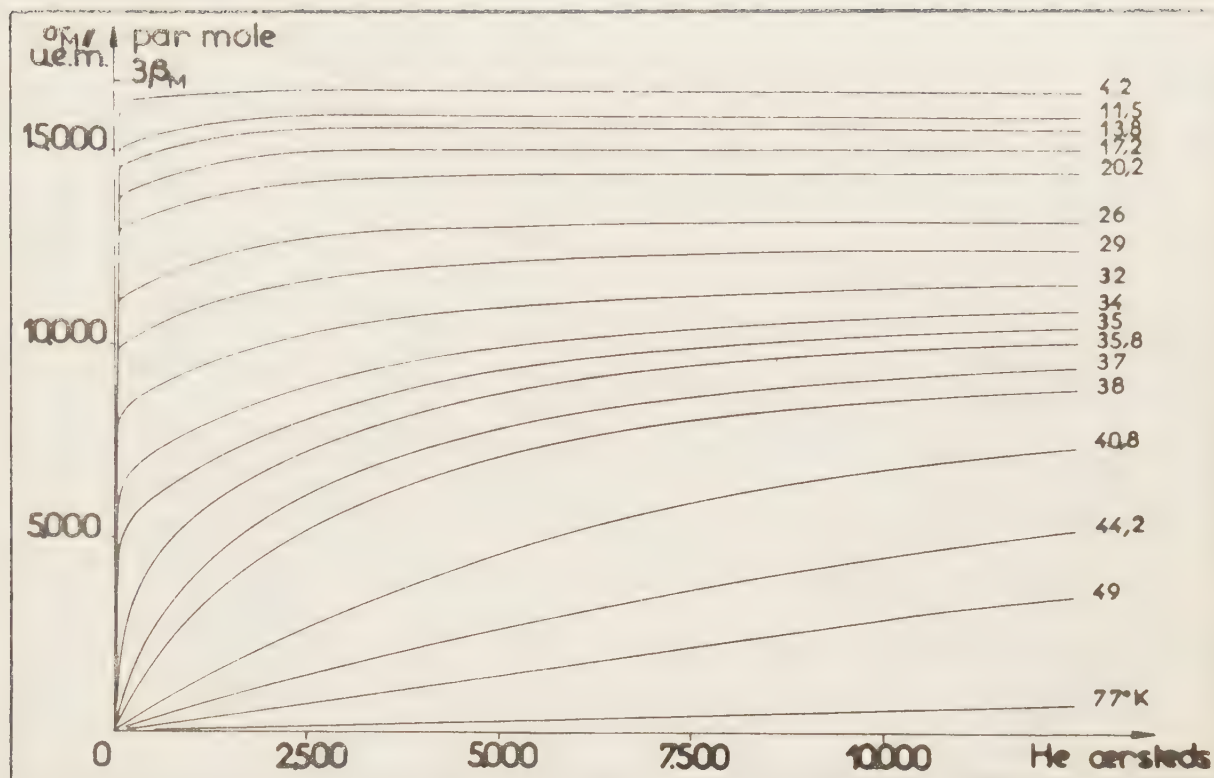


Fig.57a - Aimantation suivant l'axe à différentes températures en fonction du champ effectif H_e .

magnétisme rémanant au-dessous de cette température : aussi avons-nous effectué une étude détaillée des propriétés magnétiques du bromure chromique dans le but de rechercher si ces caractères essentiels du ferromagnétisme existent ou non.

Si l'on admet, comme dans le cas du chlorure chromique, l'existence d'interactions d'échange positives entre les ions chromiques d'un même plan, l'apparition d'un ferromagnétisme au-dessous de 37° K. implique des interactions d'échange positives entre couches alors que l'apparition d'un ordre antiferromagnétique implique des interactions d'échange négatives entre plans. Dans les deux cas le phénomène doit se traduire par une anomalie de la chaleur spécifique; bien que celle-ci n'ait pas encore été recherchée, l'apparition de domaines au-dessous de 37° K., mise en évidence par la diffraction de la lumière par Dillon, Kamimura et Remeika (Réf.9), permet

l'aimantation qui s'établit dans le cristal à basse température, mais la question de savoir si les interactions entre plans sont positives ou négatives ne se trouve pas pour autant résolue.

Comme dans le cas du chlorure chromique les mesures ont été effectuées sur un parallélépipède rectangle de hauteur $h = 1 \text{ mm.}$, parallèle à l'axe du cristal, et dont les deux autres côtés étaient égaux à 3 mm. ; le champ démagnétisant a été retranché du champ appliqué de telle sorte que les valeurs de l'aimantation sont données en fonction du champ effectif H_e .

Nous n'avons observé aucune hystérésis mais le fait, que la valeur du champ démagnétisant est quelque peu incertaine, limite la précision de nos mesures et ne nous permet pas d'indiquer le signe de l'interaction qui se produit à basse température entre les plans d'ions chromiques.

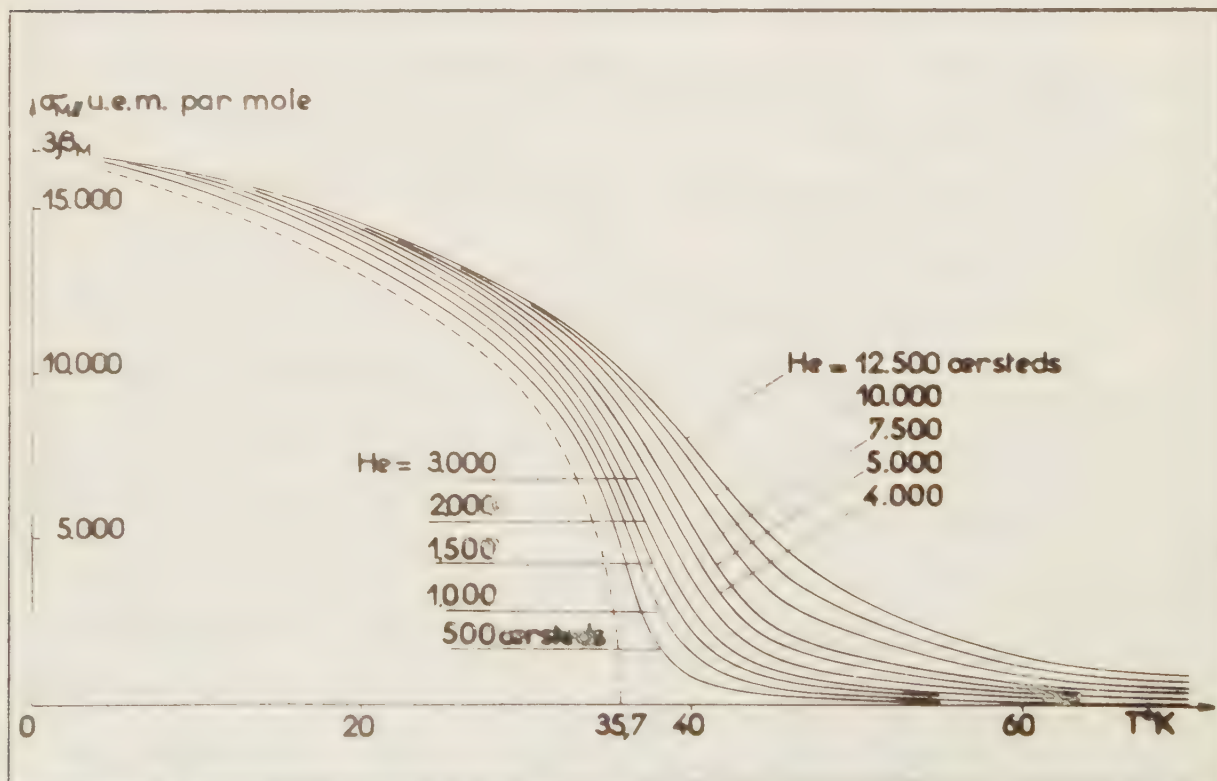


Fig.58b - Variation thermique de l'aimantation suivant l'axe pour différentes valeurs du champ effectif H_e .

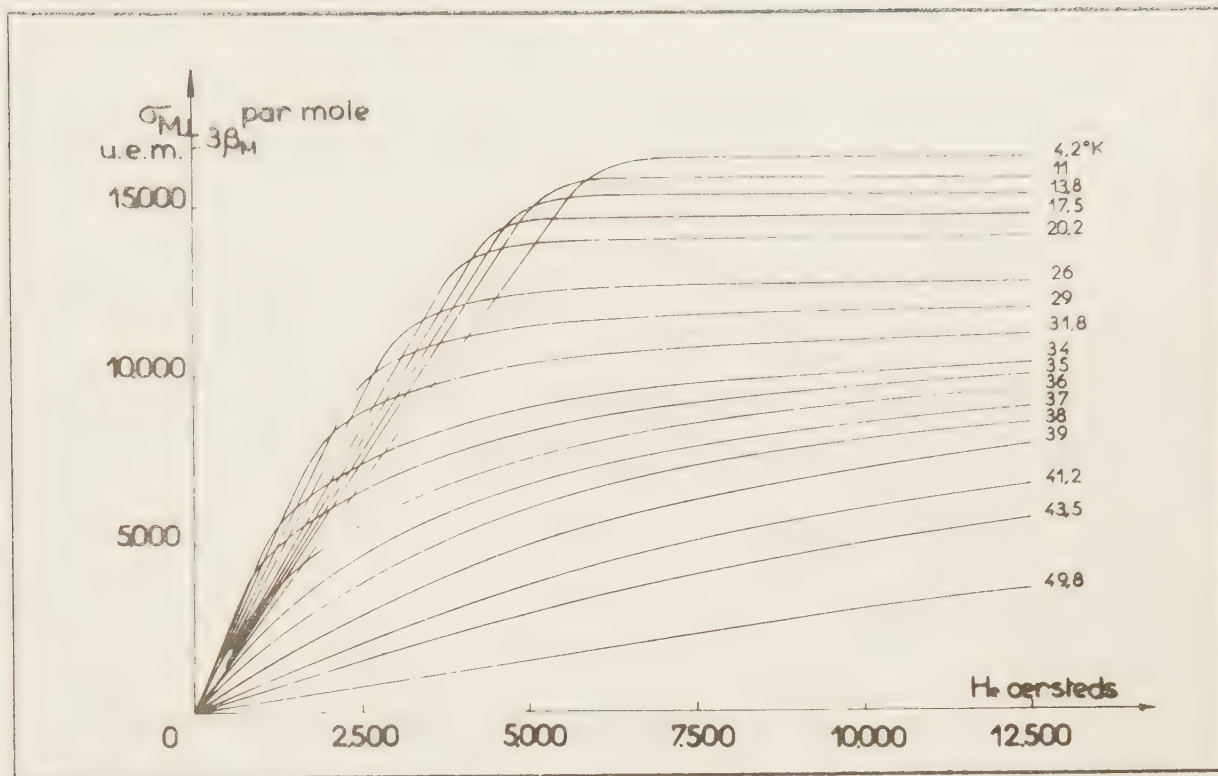


Fig. 59a - Aimantation normale à l'axe à différentes températures en fonction du champ effectif H_e .

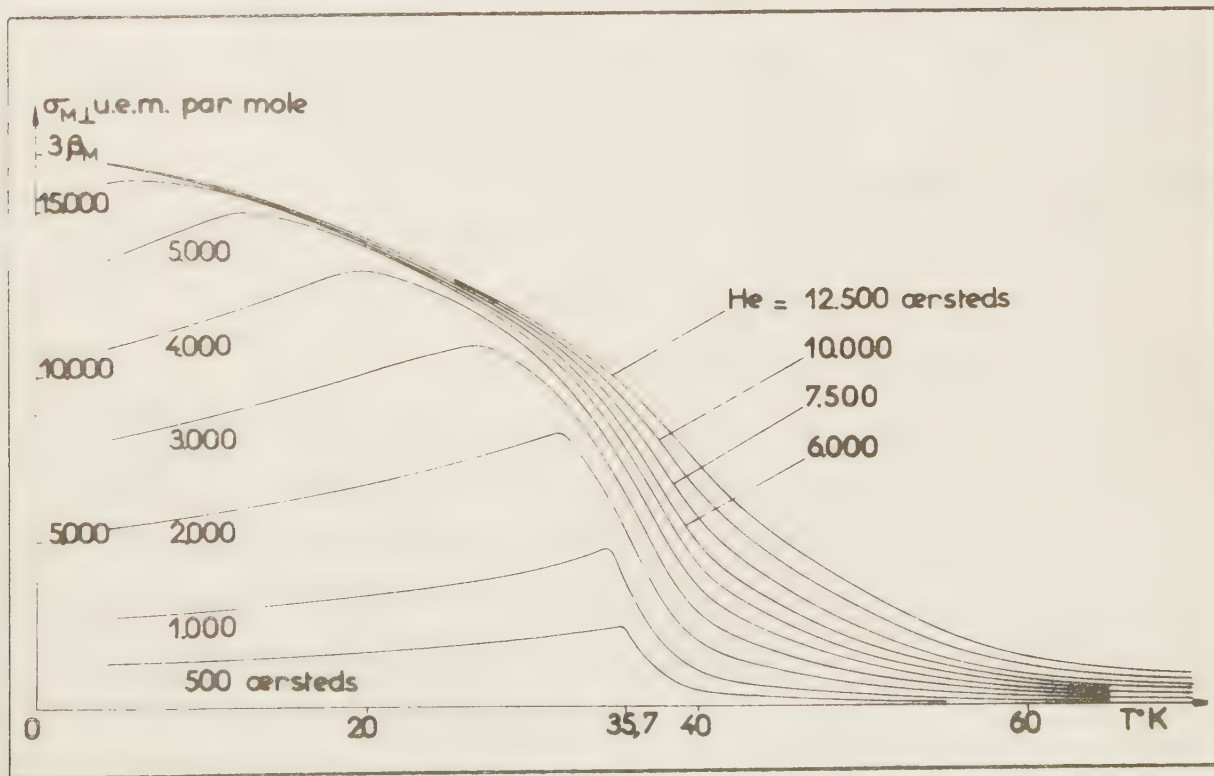


Fig. 59b - Variation thermique de l'aimantation normale à l'axe pour différentes valeurs du champ effectif H_e .

BIBLIOGRAPHIE

Réf.1 - N. Wooster-Z.Kristal.-74-1924-p.363.

Wyckoff-Crystal Structures-Section(I)-Chapitre(V)-p.19.

Réf.2 - B. Morasin et A. Narath-J.Chem.Phys.-40-1964-p.1958.

Réf.3 - J.W. Cable,M.K. Wilkinson et E.O. Wollan-J.Phys.Solids-19-1961-p.29

Réf.4 - G.T. Anderson-J.Amer.Chem.Soc.-59-1937-p.488.

Trapeznikowa,Schubnikow et Miljutin-Phys.Z.Sowjet-9-1936-p.237.

N. Hansen et M. Griffel-J.Chem.Phys.-28-(5)-1958-p.902.

Réf.5 - H.R. Woltjer-Leiden Comm.-1925-173b.

H.R. Woltjer et H. Kammerlingh Onnes-Leiden Comm.-1925-173c.

W.J. de Haas,B.S. Schultz et Miss Koolhaas-Physica-7-1940-p.1.

C. Starr,F. Bitter et A.R. Kaufmann-Phys.Rev.58-1940-p.977.

Réf.6 - A. Narath et H.L. Davis-Phys.Rev.-137-1965-p.163.

Réf.7 - E. Legrand et R. Plumier-Phys.Status Solid-(II)-1962-KII2.

Réf.8 - I. Tsubokawa-J.Phys.Soc.Japan-15-1960-p.1664.

Réf.9 - Dillon,Kamimura et Remeika-J.Appl.Phys.-34-1963-p.1240.

Préparation des halogénures anhydres.

Chlorures anhydres de magnésium, de cobalt et de fer bivalents.

Le sel hydraté est chauffé très progressivement sous vide; l'eau qui se dégage est condensée dans un piège refroidi avec de la carboglace. Les dernières traces d'eau sont entraînées par un courant d'acide chlorhydrique anhydre et le produit obtenu est également fondu en atmosphère d'acide chlorhydrique.

Bromure et iodure anhydres de fer bivalent.

Ils sont obtenus par action directe à chaud de l'hydracide bien desséché sur le métal.

Chlorure et bromure anhydres de chrome trivalent.

Le chlorure a été obtenu par action du chlore sec sur le métal à 700° C. et le bromure par action à 500° C. sur le chrome de la vapeur de brome entraînée par de l'argon.

Cristallisation.

Les monocristaux de chlorure et de bromure chromiques ont été obtenus par sublimation en atmosphère d'hydracide à la température de 1000° C. ; le produit est placé dans une ampoule de silice scellée de 10 cm. de longueur renfermant l'hydracide correspondant sous une pression de 18 cm. de Hg. à 20° C. ; cette ampoule est disposée dans un four hori-

zontal en une région telle qu'il existe une différence de température d'environ 20°C. entre les extrémités de l'éprouvette, le produit ayant été préalablement tassé dans la partie de l'ampoule portée à la plus haute température.

Les monocristaux des halogénures bivalents et de leurs solutions solides ont été obtenus par fusion préalable et solidification dans un gradient de température suivant la méthode de Stockberger. Le produit est également placé dans une ampoule de silice scellée renfermant l'hydracide correspondant sous une pression de 23 cm. de Hg. à 20°C. ; le montage de cristallisation comprend un four cylindrique de 30 mm. de diamètre intérieur placé à l'intérieur d'un autre four cylindrique de longueur double et de 80 mm. de diamètre intérieur (Fig.62b); ces fours, de très

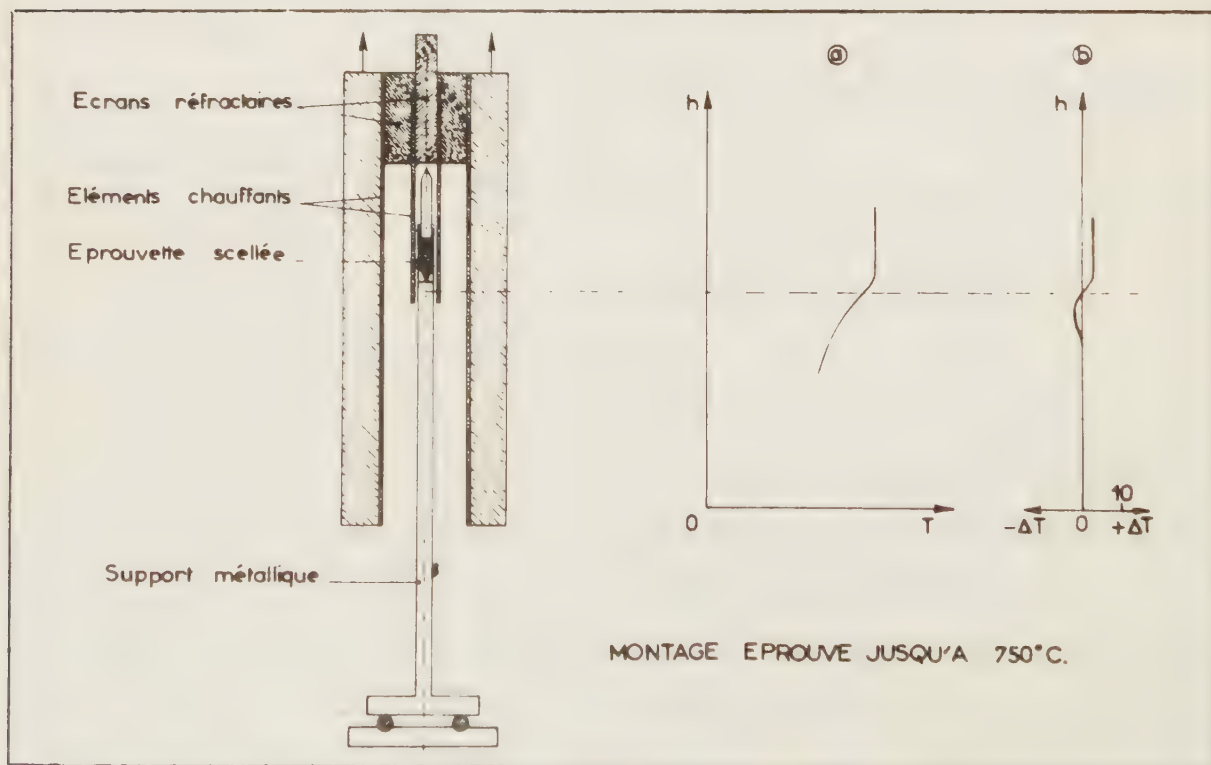


Fig.62b - Montage de cristallisation par solidification dans un gradient température.

faible inertie thermique, sont alimentés sous des tensions telles que la température varie suivant l'axe vertical comme l'indique la courbe (a), alors que la courbe (b) représente l'écart dT de température dans une section horizontale entre un point de l'axe et un point situé à 5 mm. de l'axe, la solidification s'effectuant dans la section où dT est nul. L'éprouvette étant tout d'abord placée comme l'indique la figure, on porte le produit à une température supérieure d'environ 20°C . à sa température de fusion pendant une durée de 24 heures, et on déplace alors vers le haut l'ensemble des deux fours verticaux avec une vitesse de 1 mm. par heure : on obtient ainsi des monocristaux dont les plans de clivage sont parallèles à l'axe de l'éprouvette.

Mesures magnétiques.

Elles ont été effectuées par la méthode de Faraday : le monocristal de petites dimensions est placé dans le champ non uniforme existant entre les pièces polaires d'un électro-aimant en un point p de la verticale Ox_i passant par le centre de symétrie de façon que l'un des axes j du cristal soit parallèle à l'axe de révolution horizontal des bobines de l'électro-aimant; l'aimantation σ_j se déduit de la mesure de la force verticale F_i qui s'exerce sur l'échantillon: $F_i = \sigma_j \cdot (dH_j / dx_i)$; le point p a été choisi de façon que les gradients autre que dH_j^2 / dx_i soient négligeables. dH_j / dx_i a été mesuré à l'aide d'un gaussmètre différentiel utilisant l'effet Hall et les valeurs du champ ont été déterminées à l'aide d'un fluxmètre.

Nous avons utilisé la balance conçue par Tsai qui ne permet qu'un déplacement vertical de l'échantillon (Thèse Paris 1955) (Fig. 64a). Elle se

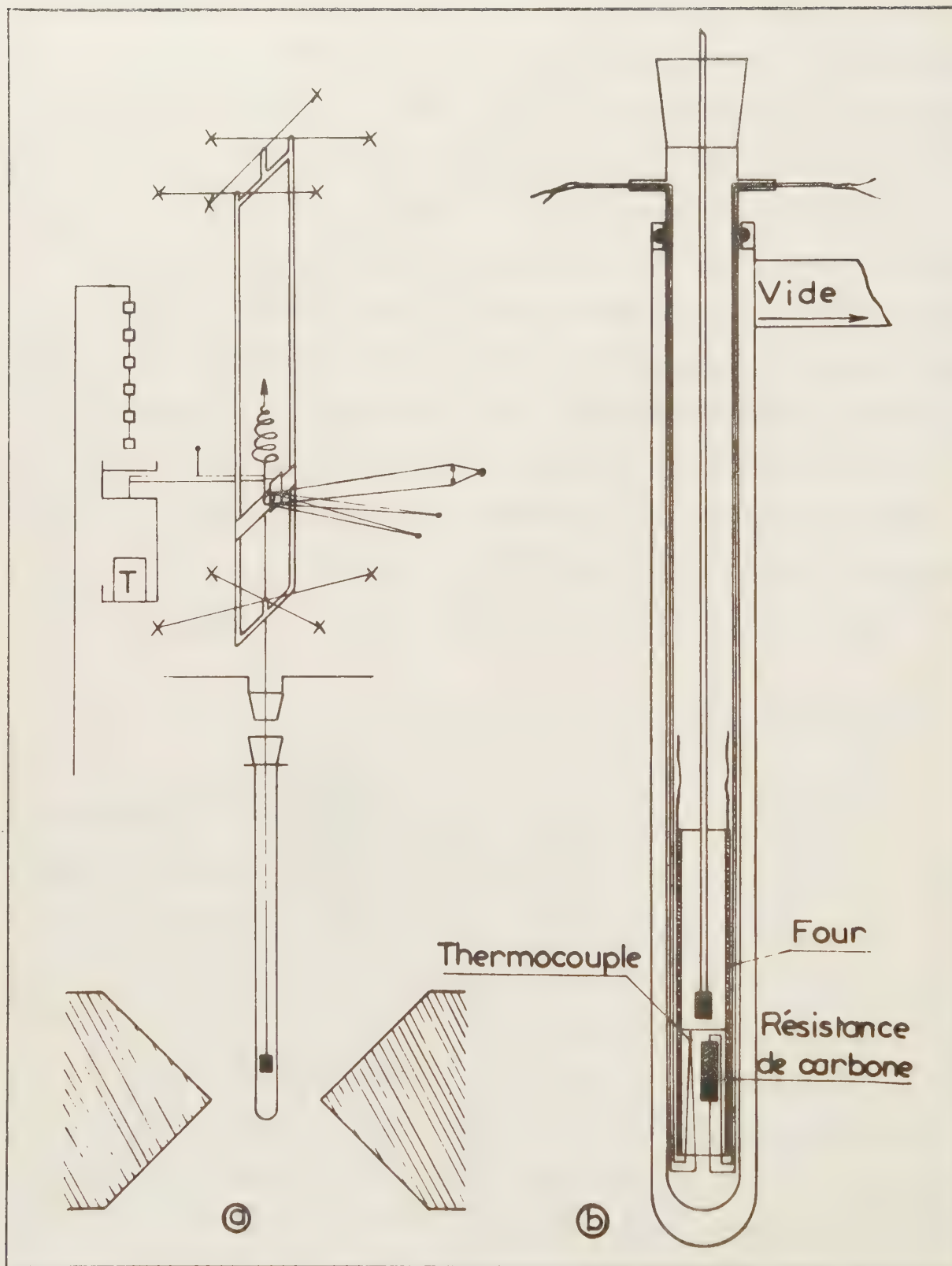


Fig.64 - a) Schéma de la balance.

b) Montage pour obtenir à l'intérieur du tube laboratoire une température supérieure à la température d'ébullition du gaz liquéfié jouant le rôle de réfrigérant.

trouve disposée sur un plateau tournant de telle manière que la tige de suspension de l'échantillon coïncide avec l'axe de rotation; cette tige est solidaire d'un cadre qui est maintenu en position par des fils de liaison qui s'opposent à sa rotation autour de la verticale et à la déviation de l'échantillon vers les pièces polaires; un miroir auxiliaire collé sur le cadre permet de repérer les orientations de la balance pour lesquelles le couple qui s'exerce sur le monocristal s'annule : le cristal est ainsi orienté correctement pour mesurer les aimantations principales.

Régulation de la température.

Pour obtenir à l'intérieur du tube laboratoire une température bien définie supérieure à la température d'ébullition du gaz liquéfié utilisé (azote liquide, hydrogène liquide, hélium liquide), jouant le rôle de réfrigérant, on isole ce tube du liquide réfrigérant par une chemise de vide et on place à l'intérieur du tube, autour de l'échantillon, un four dont l'enroulement amagnétique est constitué par du fil de cuivre émaillé de 5/100 de mm. de diamètre (Fig. 64b); on effectue la régulation en maintenant dans la chemise de vide une pression constante d'hélium et en faisant varier par un système de relais le courant de chauffage de façon que les indications du thermomètre restent constantes durant la durée de la mesure.

Pour les températures inférieures au point d'ébullition du liquide réfrigérant utilisé, la régulation s'effectue au moyen d'une vanne électromagnétique qui commande le pompage d'après les indications d'un manomètre différentiel qui mesure la tension de vapeur au-dessus du bain; on parfait le réglage avec un robinet à pointeau qui limite le débit du pompage.

Deuxième thèse : Application de l'effet Mössbauer à l'étude des champs internes.

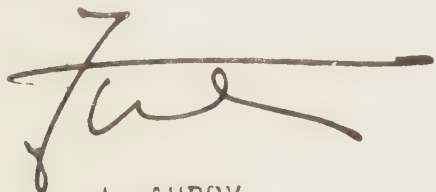
NOM DU CANDIDAT : TERRIER Claude.

Titre et nature de la thèse : Docteur en sciences : Amination
principales de quelques halogénures d'éléments de la
famille du fer.

Vu et approuvé

Nancy, le 12/10/65.

Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Nancy



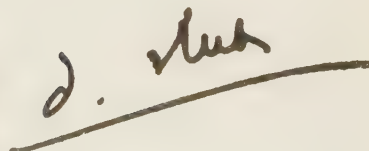
J. AUBRY.

Vu et Permis d'imprimer

Nancy, le 14 OCT. 1965

Le Recteur

Président du Conseil
de l'Université



P. IMBS.

